

Axial chirale Tetraene: Synthese, Struktur und chemische Eigenschaften

Vom Fachbereich für Chemie und Pharmazie
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von
Markus Betz
aus Ludwigsburg

1. Referent:	Prof. Dr. Dr. h.c. Henning Hopf
2. Referent:	Prof. Dr. Stefan Schulz
eingereicht am	17.02.2005
mündliche Prüfung (Disputation) am:	18.05.2005

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Tagungsbeiträge

Betz, M., Hänel, R., Hopf, H., König, W. A.: Chirality, Structure and Configurational Stability of Novel Polyenes with Bulky Substituents. (Poster) 14th International Symposium on Chirality, Hamburg (2002)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2000 bis Dezember 2004 am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. h.c. Henning Hopf angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Hopf danke ich für das interessante Thema, seine Unterstützung und das fortwährende Interesse am Verlauf dieser Arbeit.

Bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich bedanken. Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr. W. A. König für seine Unterstützung und die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis während meiner Aufenthalte in Hamburg.

Dem Arbeitskreis von Prof. Dr. W. A. König. Besonders Fernando Campos Ziegenbein für seine Hilfsbereitschaft und Unterstützung, sowie Stephan H. von Reuß für präparative GC-Trennung und die Aufnahme von CD-Spektren.

Prof. Y. Okamoto und C. Yamamoto für HPLC-Trennungen und Aufnahme von CD-Spektren.

Prof. Dr. L. Ernst für die Auswertung von komplizierten NMR-Spektren und Frau P. Holba-Schulz für die Aufnahme von hochaufgelösten NMR-Spektren.

Herrn Prof. Dr. P. G. Jones und Frau Dr. I. Dix für Röntgenstrukturanalysen.

Frau D. Döring, Herrn Dr. U. Papke sowie Herrn Dr. L. Witte und Herrn Dr. T. Bäuerle für die Aufnahme von Massenspektren bzw. GC/MS-Spektren.

Frau K. Kadhim für die Aufnahme von IR- und UV/Vis-Spektren.

Herrn Dr. J. Grunenberg für Berechnungen und seine Hilfsbereitschaft.

Dem Förderverein der Freunde des Instituts für Organische Chemie an der Technischen Universität Braunschweig e. V. danke ich für die Übernahme der Kosten meiner Aufenthalte in Hamburg.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Chiralitätsarten	3
1.1.1	Axiale Chiralität	4
1.2	Synthese von Polyenen	5
1.3	Synthese von axial chiralen Oligoenen	7
1.4	Bekannte axial chirale Oligoene	11
1.5	Aufgabenstellung und Synthesepläne	18
2	Synthese der Tetraene	21
2.1	Synthese von Tetraenen mit einer chiralen Achse	21
2.1.1	(3Z,5Z)-4,5-Di- <i>tert</i> -butyl-octa-1,3,5,7-tetraen (51)	21
2.1.2	(5Z,7Z)-2,2,11,11-Tetramethyl-3,6,7,10-tetra- <i>tert</i> -butyl- dodeca-3,5,7,9-tetraen ((5Z,7Z)- 55)	30
2.1.3	Derivate von (5Z,7Z)- 55	33
2.2	Synthese von Tetraenen mit zwei chiralen Achsen	34
2.2.1	4,5,8,9-Tetra- <i>tert</i> -butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca- 3,5,7,9-tetraen (57)	34
2.2.2	(4Z,6Z)-4,7-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2,9,9-tetramethyl-3,8-di- methylen-deca-4,6-dien (58)	38
3	Strukturen der Tetraene	41
3.1	Strukturinformationen aus UV-Spektren	41
3.2	Strukturberechnungen	42
3.3	Kristallstrukturen	48
4	Enantiomerentrennung und chirooptische Eigenschaften	51
4.1	Circulardichroismus	54
4.2	Zuordnung von absoluten Konfigurationen	56
4.3	Konfigurationsstabilität der Verbindungen	64

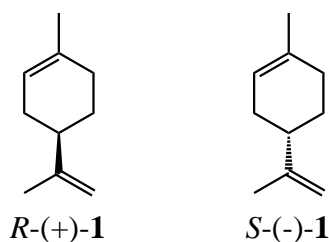
5	Chemische Eigenschaften	69
5.1	Bromierungen	69
5.1.1	Bromierung von (5Z,7Z)- 55	72
5.1.2	Bromierung von 89 und 91	78
5.1.3	Bromierung von 58	79
5.1.4	Bromierung von 57	86
5.2	Epoxidierungen	86
5.2.1	Epoxidierung von (5Z,7Z)- 55	88
5.2.2	Epoxidierung von 89 und 91	90
5.2.3	Epoxidierung von 58	92
5.2.4	Epoxidierung von 57	93
5.3	Hydrierungen	93
5.3.1	Hydrierung von (5Z,7Z)- 55	96
5.3.2	Hydrierung von 89 und 91	100
5.3.3	Hydrierung von 58	101
5.3.4	Hydrierung von 57	103
5.4	Photochemisches Verhalten	103
5.4.1	Bestrahlung von (5Z,7Z)- 55	105
6	Zusammenfassung	111
7	Experimenteller Teil	114
7.1	Arbeitsmittel, Geräte und Techniken	114
7.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	117
7.3	Synthese der Tetraene	119
7.4	Bromierungen	154
7.5	Epoxidierungsversuche mit <i>m</i> CPBA	167
7.6	Hydrierungen	176
7.7	Photoreaktionen	186

8	Anhang	189
8.1	Strukturdaten aus Röntgenstrukturanalysen und Berechnungen . .	189
8.2	¹ H, ¹ H-NOESY-Spektren	248

1 Einleitung

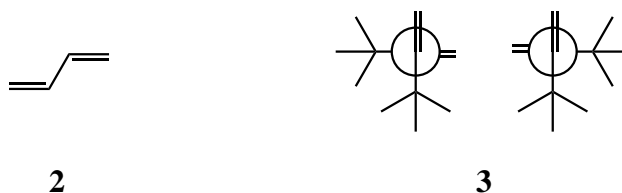


Objekte, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten und dadurch nicht zur Deckung bringen lassen, sind chiral. In der Natur und Architektur gibt es zahlreiche “makroskopische” Beispiele. Schneckenhäuser kommen hauptsächlich mit rechts drehender Spirale vor, was genetisch bedingt ist.^[1] Es gibt aber auch wenige Exemplare mit links drehender Spirale. Beide Schneckenhäuser verhalten sich wie Bild und Spiegelbild.



“Mikroskopisch”, also auf molekularer Ebene, besitzt Chiralität eine noch bedeutendere Rolle. Ein gutes Beispiel dafür ist Limonen. Diese Verbindung veranschaulicht sehr deutlich, dass Bild und Spiegelbild, also die beiden Enantiomeren, unterschiedliche biologische Wirkungen besitzen können. *R*-Limonen (*R*-1) riecht nach Orange und *S*-Limonen (*S*-1) nach Zitrone.^[2] Ein weiteres Beispiel ist das racemische Medikament Contergan. Bei diesem Medikament besitzt nur eines der Enantiomere die gewünschte Wirkung und das andere ist fötusschädigend. Dies sind zwei von vielen Beispielen, welche die Wichtigkeit von Chiralität auf der molekularen Ebene verdeutlichen.

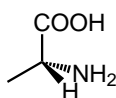
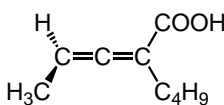
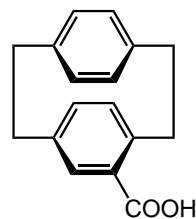
Polyene mit linear konjugierten Doppelbindungen waren schon immer von großem Interesse. In der Natur^[3] kommen Polyene zum Beispiel im Vitamin A und im Lycopin, dem roten Farbstoff der Tomate, vor. In der Medizin werden Polyen-Makrolide als Antibiotika verwendet,^[3] zu welchen Nystatin und Amphotericin B zählen. Besonders großes Interesse haben Polyene in der Technik erlangt und zwar im Bereich der nichtlinearen Optik^[4] und der molekularen Elektronik.^[5] Außerdem sind Oligoenketten Bestandteil vieler Verbindungen, welche für OLEDs (organic light emitting diodes)^[6] verwendet werden. Auch Theoretiker beschäftigen sich viel mit Polyenen, wobei hier vor allem die HMO-Theorie^[7] zu erwähnen ist, welche das Verständnis der Bindungsverhältnisse in konjugierten π -Systemen stark verbessert hat. Andere Beispiele mit theoretischem Interesse sind die Berechnung von spektroskopischen Eigenschaften,^[8] angeregten Zuständen^[9] und der nichtlinearen optischen Eigenschaften.^[10]



Durch sterisch anspruchsvolle Substituenten an der zentralen Einfachbindung des Polyengerüsts lässt sich die lineare Kette von Doppelbindungen aus der Konjugation bringen.^[11] Das Resultat ist ein nicht linear planares Molekül mit zwei nicht konjugierten π -Systemen. Dies wird im allgemeinen auch als Orthogonalität bezeichnet. Beispielsweise ist *s-trans*-1,3-Butadien (**2**) planar, während 2,3-Di-*tert*-butyl-1,3-butadien (**3**) eine nicht planare Struktur besitzt. Außerdem existieren von **3** zwei unterschiedliche Konformationen, welche sich durch eine Rotation um die zentrale Einfachbindung unterscheiden. Diese beiden Strukturen verhalten sich wie Bild und Spiegelbild. Durch die Einführung zweier *tert*-Butylgruppen wird aus einem achiralen, planaren Molekül formal ein chirales, nicht planares Molekül.

Chiralität ist eine interessante Eigenschaft vieler Verbindungen mit orthogonalen π -Systemen. Im nächsten Kapitel wird näher auf Chiralität allgemein und speziell für diese Verbindungsklasse eingegangen.

1.1 Chiralitätsarten

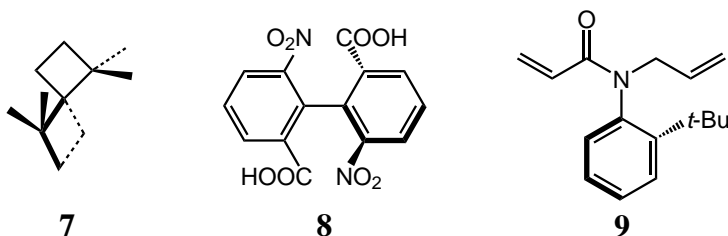
**4****5****6**

Wie erwähnt, ist die Voraussetzung für Chiralität, dass es keine Deckungsgleichheit zwischen Bild und Spiegelbild gibt. Dies ist der Fall, wenn ein Molekül keine Spiegelebene, Drehspiegelachse und kein Inversionszentrum enthält. Dadurch gehören chirale Moleküle zur Punktgruppe C_1 , C_n oder D_n , da sie nur Drehachsen enthalten.^[12] Anstelle eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms als stereogenem Element kann zum Beispiel eine chirale Ebene oder eine chirale Achse vorliegen. Das heißt, es gibt unterschiedliche Arten von Chiralität, die als zentrale, planare und axiale Chiralität bezeichnet werden.

Bedeutende Verbindungen mit zentraler Chiralität sind Aminosäuren, wie Alanin **4**, klassische axial chirale Moleküle sind Allene **5** und Verbindungen mit planarer Chiralität sind substituierte Paracyclophane **6**. Bei Allenen und Paracyclophanen müssen die Substituenten natürlich so gewählt sein, dass keine Spiegelebene, Drehspiegelachse und kein Inversionszentrum im Molekül vorhanden ist, sonst sind sie nicht chiral.

Das bereits erwähnte nicht planare Molekül **3** und die im Laufe dieser Arbeit synthetisierten Zielmoleküle sind axial chiral. Aus diesem Grund soll diese Art von Chiralität etwas näher betrachtet werden.

1.1.1 Axiale Chiralität

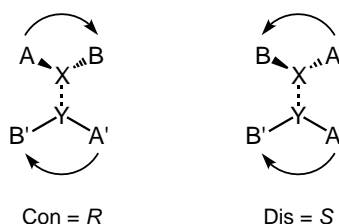


Das Vorhandensein einer chiralen Achse kann unterschiedliche Ursachen haben, wie die Verbindungen **5**, **7** und **8** zeigen. Bei **5** ist die axiale Chiralität durch die “Steifheit” der Doppelbindungen und bei **7** durch das molekulare Gerüst bedingt. Zur Racemisierung von Allenen müsste man den Bindungsgrad einer Doppelbindung erniedrigen und für den Fall der Spirane müssten sogar Bindungen gebrochen werden.

Die chirale Achse entsteht dagegen bei den Verbindungen **8** und **9** durch sterisch gehinderte Rotation um eine Einfachbindung. Diese Art von axialer Chiralität wird traditionell als Atropisomerie bezeichnet. Verbindung **9** ist ein neueres Beispiel für gehinderte Rotation um eine C-N-Einfachbindung.^[13]

Die Konfigurationsstabilität und damit auch die Isolierbarkeit der einzelnen Atropisomere hängt von der Höhe der Racemisierungsbarriere ab. Falls die Energiebarriere hinreichend klein ist, wandeln sich beide Atropisomeren so schnell ineinander um, dass das Molekül stets als Racemat vorliegt. Als Richtlinie zur Beurteilung, ob Atropisomerie in einem Molekül vorliegt, wurde festgelegt, dass die Halbwertszeit eines Atropisomers größer als 1000 s sein soll.^[14]

Bei dem bereits mehrfach erwähnten, nicht planaren, Butadienderivat **3** und den innerhalb dieser Arbeit synthetisierten Zielmolekülen liegt eine gehinderte Rotation um eine zentrale sp²-sp²-Einfachbindung vor. Die Konfigurationsstabilität dieser Verbindungen wird in den Kapiteln 1.4 und 4.3 ausführlich behandelt.



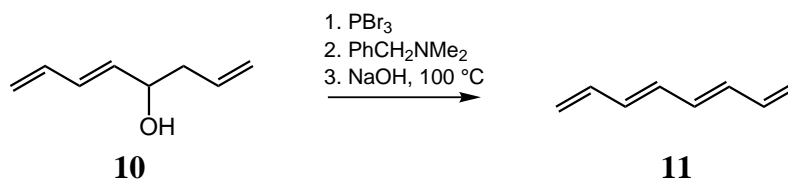
Für die Zuordnung der absoluten Konfiguration kann man bei axial chiralen Verbindungen nicht wie bei Verbindungen mit zentraler Chiralität verfahren. Eine einfach handzuhabende Methode wird im Folgenden vorgestellt.^[15] In den abgebildeten Molekülen wird die chirale Achse von den Atomen X und Y gebildet. Bei den Substituenten A und B hat A jeweils höhere Priorität als B. Auf beiden Seiten der Achse X-Y zeichnet man dann von dem Substituenten mit höherer Priorität A einen kreisförmigen Pfeil zu dem Substituenten B, mit niedrigerer Priorität. Falls beide Pfeile den selben Drehsinn besitzen, spricht man von Con, was der *R*-Konfiguration entspricht. Bei entgegengesetztem Drehsinn der beiden Pfeile, was man auch als Dis bezeichnet, hat die chirale Achse *S*-Konfiguration. Damit diese Zuordnung funktioniert, muss der Substituent oberhalb der Ebene A'-B'-Y-X auf die linke Seite gezeichnet werden. Als Stereodeskriptor für chirale Achsen wird *aR* und *aS* (*a* = axial) verwendet. Es ist aber erlaubt, das vorangestellte *a* wegzulassen.^[12]

Alternativ kann die Konfiguration auch aus einer Projektion entlang der chiralen Achse bestimmt werden.^[12] Hierfür gibt es eine zusätzliche Sequenzregel, die besagt, dass nahe gelegene Gruppen eine höhere Priorität als entfernte Gruppen besitzen.

1.2 Synthese von Polyenen

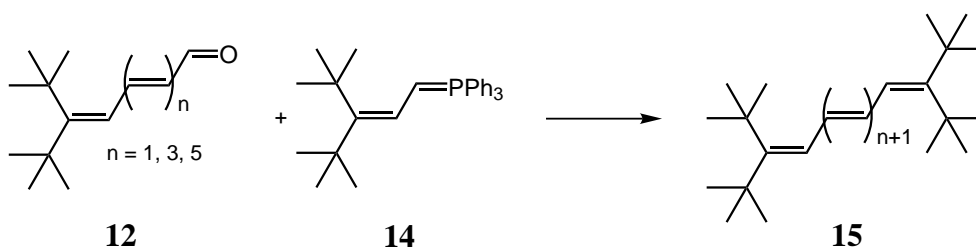
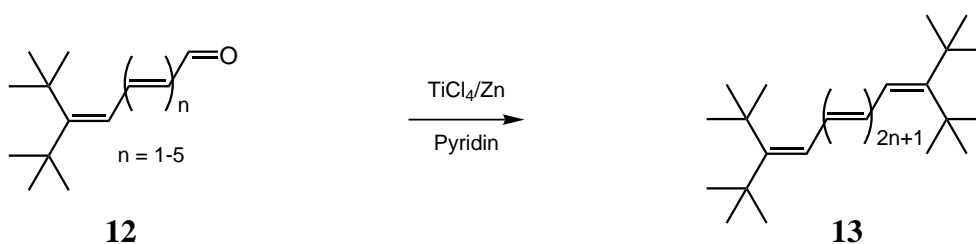
Für die Synthese von Polyenen werden vor allem die Wittig-Reaktion und ihre Varianten, Kupplungsreaktionen, wie die Suzuki-, Stille- oder McMurry-Kupplung oder Eliminierungsreaktionen verwendet. Die Darstellung von Polyenen mit diesen Reaktionstypen soll im Folgenden anhand von ausgewählten Beispielen de-

monstriert werden.

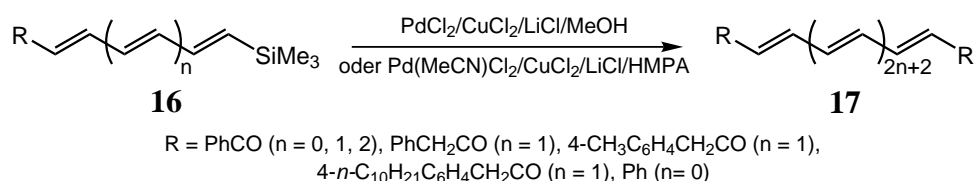


Zur Transformation von Alkoholen in Olefine gibt es zahlreiche Methoden. Oft wird die Hydroxylgruppe in eine reaktivere funktionelle Gruppe umgewandelt. Bei dem ausgewählten Beispiel^[16] zur Darstellung von (3*E*,5*E*)-Octa-1,3,5,7-tetraen (**11**) handelt es sich um ein Verfahren, bei dem die Hydroxylgruppe in das reaktivere Bromid überführt wird. Weitere Umsetzung des Bromids zu einem Ammoniumsalz ergibt nach Hofmann-Eliminierung das Reaktionsprodukt **11**.

Das größte Problem bei der Synthese von Polyenen ist die mit der Anzahl der Doppelbindungen zunehmende Empfindlichkeit der Produkte. Zusätzlich ist die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln bei einer großen Anzahl an Doppelbindungen ziemlich schlecht. Um Verbindungen mit vielen linear konjugierten Doppelbindungen zu synthetisieren, ist es erforderlich an den Termini Substituenten einzuführen. Diese Substituenten sollen zu einer besseren Löslichkeit und Stabilität der Verbindungen führen.



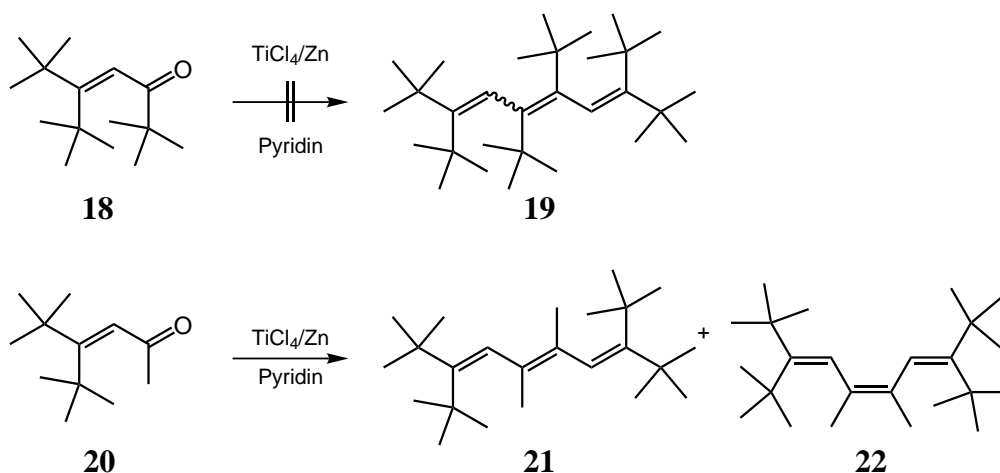
Hopf et. al.^[17] haben *tert*-butylterminierte Polyene mit ungerader Anzahl an Doppelbindungen **13** über McMurry-Kupplungen der Aldehyde **12** und Polyene mit einer geraden Anzahl an Doppelbindungen **15** über Wittig-Reaktionen von **12** mit den Phosphanen **14** dargestellt.



Naso et. al.^[18] ist die Synthese von α,ω -substituierten Polyenen **17** mit bis zu acht Doppelbindungen durch Palladium-katalysierte Kupplungen gelungen. Das Besondere bei den verwendeten terminalen Substituenten ist, dass sogar eine Ketogruppe geduldet wird. Bei den Kupplungen konnten selektiv die all-*E*-Kupplungsprodukte erhalten werden, so dass keine Trennung von verschiedenen Isomeren nötig war. Diese Selektivität war bei den von Müllen et. al.,^[19] ebenfalls durch Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen dargestellten, α,ω -Dialkyl-substituierten Polyenen nur bei den Dienen und Tetraenen vorhanden, nicht aber bei den höheren Homologen.

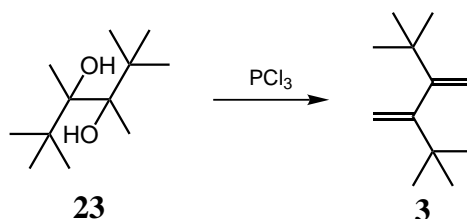
1.3 Synthese von axial chiralen Oligoenen

Für die Synthese axial chiraler Oligoene können zwar prinzipiell alle bei den Polyenen vorgestellten Methoden zum Aufbau von π -Systemen verwendet werden. Da jedoch sterisch anspruchsvolle Substituenten an innere Positionen des Moleküls eingeführt werden müssen, unterscheiden sich die Synthesewege im Einzelfall von denen der Polyene. Außerdem müssen, je nach Syntheseweg, die verwendeten Synthesemethoden sterisch anspruchsvolle Gruppen tolerieren.

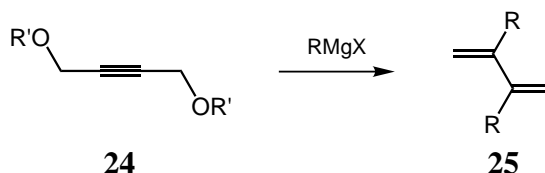


Bei Ketonen des Typs **18**, in denen sich eine *tert*-Butylgruppe in direkter Nachbarschaft zur Ketogruppe befindet, kann man keine Kupplung unter McMurry-Bedingungen mehr erreichen.^[20] Für **20**, das statt einer *tert*-Butylgruppe eine Methylgruppe in direkter Nachbarschaft zur Ketogruppe enthält, lässt sich die Reaktion jedoch durchführen. Das entstandene Trien **22** besitzt eine helical-chirale Struktur und ist dadurch nicht planar. Diese Verbindung unterscheidet sich von den anderen, in dieser Arbeit vorgestellten, chiralen Oligoenen durch die Position der Substituenten an der zentralen Doppelbindung statt an der zentralen Einfachbindung.

Auch bei anderen Kupplungsmethoden kann es Probleme geben, falls sich eine sterisch anspruchsvolle Gruppe in der Nähe des Reaktionszentrums befindet. Bei Übergangsmetall katalysierten Kupplungsreaktionen kann es zum Beispiel zu Schwierigkeiten bei der Anbindung an den Katalysator kommen. Falls noch eine Reaktion möglich ist, wird man sich wahrscheinlich mit einer geringeren Ausbeute als bei sterisch weniger anspruchsvollen Verbindungen zufrieden geben müssen.

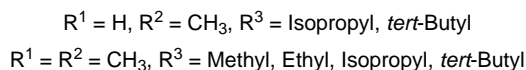
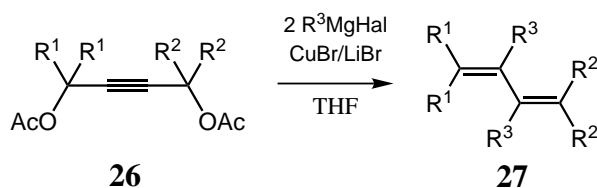


Das strukturell einfachste chirale Butadienderivat **3** wurde bereits 1939 von Backer^[21] durch Dehydratisierung von Pinakol (**23**) dargestellt.



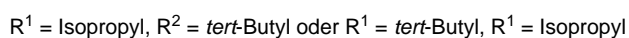
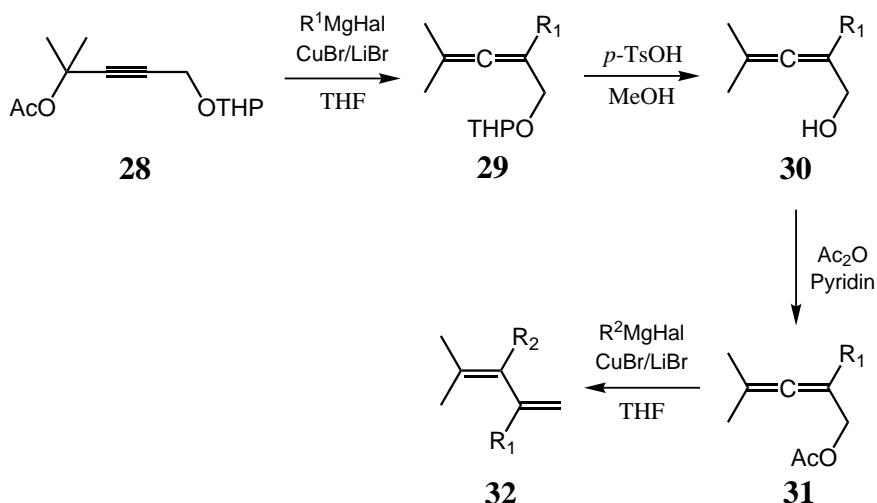
Eine einfache Darstellung von 2,3-Dialkyl substituierten Butadienderivaten **25** hat eine russische Arbeitsgruppe^[22] durch die Reaktion von 1,4-Dialkoxy-2-butenen (**24**) mit zwei äquivalenten Grignard-Reagenz entdeckt. Diese sehr elegante Methode zur Einführung von sterisch anspruchsvollen Alkylsubstituenten, hat aber einige Nachteile.

Die Reaktion von **24** mit einem Grignard-Reagenz benötigt hohe Reaktionstemperaturen (90-100 °C) und lange Reaktionszeiten (40-45 h). Jedoch führt die Verwendung der reaktiveren 1,4-Dihalo-2-butine häufig zu einer Mischung aus $\text{S}_{\text{N}}2$ - und $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Substitutionsprodukten.^[23] Durch den Zusatz von katalytischen Mengen an Kupfer(I)-bromid konnte Brandsma^[24] eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution verhindern. Das Butadienderivat **3** konnte so mit einer Ausbeute von 90 % erhalten werden.

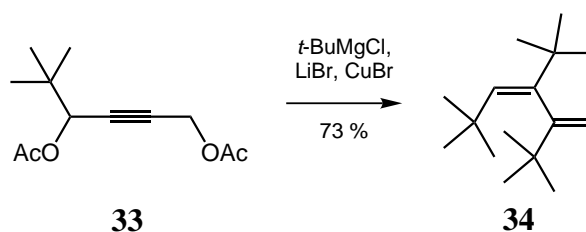


Hopf et. al.^[25] konnten chirale, nicht planare Butadienderivate **27** mit unterschiedlichem Substitutionsmuster darstellen. Die Synthese erfolgte unter Umsetzung von Cupraten mit den entsprechenden Bisacetaten.**26** Die Organocuprate wurden bei diesem Beispiel nicht, wie bei Brandsma, *in situ* gebildet. Die Tendenz

der Cuprate zur S_N2' -Substitution ist bei dieser Synthesemethode von essentieller Bedeutung. Das erklärt, warum das Syntheseverfahren auch "Cuprat-Methode" genannt wird.



Die Einführung von unterschiedlichen Substituenten an der zentralen Einfachbindung konnten Hopf et. al.^[25] durch einen leicht modifizierten Syntheseweg erzielen. Dabei wird dem Cupratreagenz nur eine Acetatgruppe als Abgangsgruppe zur Verfügung gestellt. Die zweite Abgangsgruppe wird durch Entschützen und Acetylieren aus einem THP-ethergeschützten Alkohol generiert. Durch Umsetzung mit dem zweiten Cuprat wird der andere Substituent eingeführt.



Sogar die Darstellung eines sterisch überfrachteten Butadienderivates **34** ist mit Hilfe der Cuprat-Methode möglich.^[26] Die Verbindung konnte von König und seinen Mitarbeitern gaschromatographisch an einer derivatisierten Cyclodextrinphase in die Enantiomere getrennt werden (Abbildung 1).

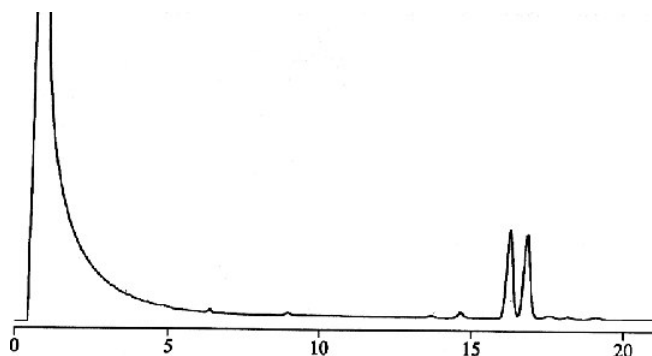


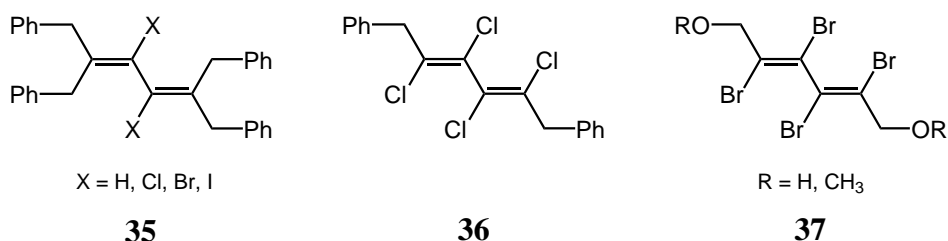
Abbildung 1: Trennung von **34** an einer 6-O-TBDMS-2,3-di-O-methyl- β -cyclodextrinphase bei 50 °C

An den Beispielen erkennt man, wie sehr die Methode der russischen Arbeitsgruppe^[22] verbessert werden konnte. Die Reaktionsbedingungen sind recht mild, die Reaktionszeiten auch nicht mehr so lang und die Ausbeuten sind gut bis sehr gut. Auch die Synthese von sterisch überfrachteten Molekülen ist kein Problem. Die Flexibilität dieser Methode sieht man an der Möglichkeit zur Einführung zweier unterschiedlicher Substituenten. Mit der Cuprat-Methode steht also eine ausgereifte und sehr leistungsfähige Methode für die Synthese von Butadienderivaten mit orthogonalem π -System zur Verfügung.

Bei der Synthese von axial chiralen Oligoenen gibt es immer noch ein ungelöstes Problem. Es existiert bis jetzt keine stereoselektive Synthesemethode. Für die ebenfalls axial chiralen Biaryle gibt schon mehrere leistungsfähige stereoselektive Synthesemethoden.^[27] Dies hängt mit der großen Bedeutung axial chiraler Biaryle als chirale Liganden für stereoselektive Reaktionen^[28] und der pharmakologischen Wirkung^{[29][27]} mancher axial chiraler Biaryle zusammen.

1.4 Bekannte axial chirale Oligoene

In der Literatur sind schon mehrere axial chirale Oligoene bekannt, von denen einige bereits im letzten Kapitel vorgestellt wurden. Bei den meisten der Verbindungen handelt es sich um cyclische oder acyclische Butadienderivate.



Mannschreck, Köbrich und Rösner haben in der 70er und 80er Jahren eine Vielzahl von axial chiralen Butadienderivaten synthetisiert und auch untersucht.^[30] Die Moleküle **35-37** stellen lediglich eine Auswahl dar und enthalten diastereotope Gruppen, welche die Bestimmung der Enantiomerisierungsbarriere mittels NMR-Spektroskopie erlauben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Für Verbindung **35** war die Enantiomerisierungsbarriere für $X = \text{Br}$ und I bereits so hoch, dass sie mittels NMR-Spektroskopie nicht mehr bestimmt werden konnte. Man sieht an den aufgelisteten Werten, dass für Substituenten mit größeren van-der-Waals-Radien an der mittleren Einfachbindung die freien Racemisierungsenergien und die dazugehörenden Koaleszenztemperaturen höher sind.

Verbindung	35 ($X = \text{Cl}$)	36	37 ($R = \text{H}$)
ΔG^\ddagger [kJ/mol]	≈ 88	73.6 ± 1.3	99.2
T [°C]	140	79	20

Tabelle 1: Durch dynamische NMR-Spektroskopie ermittelte Racemisierungsbarrieren

Die freie Aktivierungsenthalpie für die Racemisierung ΔG^\ddagger ist nach der Gleichung $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ temperaturabhängig. Um die Halbwertszeit für die Racemisierung bei Raumtemperatur zu berechnen, muss also entweder der Wert von ΔG^\ddagger bei Raumtemperatur oder sowohl die Werte von ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger bekannt sein. Der Wert von ΔG^\ddagger bei Raumtemperatur ist besonders interessant, weil er einen anschaulichen Wert für die Konfigurationsstabilität einer Verbindung

gibt. Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ für die Umwandlung eines Enantiomeren in das andere lässt sich aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{rac} berechnen:[31]

$$k_{\text{rac}} = \frac{kT}{h} * e^{-\Delta G^\# / RT} = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\# / R} * e^{-\Delta H^\# / RT}$$
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{rac}}}$$

k: Boltzmann-Konstante, T: Temperatur, R: Gaskonstante
h: Plancksche Konstante

Für die geforderte Halbwertszeit von mindestens 1000 s (= 15 min),^[14] errechnet sich $\Delta G^\#$ zu 91 kJ/mol. Dieser Wert und die Faustregel, dass eine Reaktion bei Raumtemperatur spontan abläuft, wenn die dafür erforderliche Energiebarriere unterhalb 88 kJ/mol liegt,^[32] sollen bei der Beurteilung von Racemisierungsbarrieren in Hinsicht auf Konfigurationsstabilität von Hilfe sein.

Für Verbindung **37** (R = H) ist die Halbwertszeit für die gegenseitige Umwandlung beider Enantiomeren bei Raumtemperatur auf jeden Fall größer als 1000 s. Die Racemisierungsbarriere ist trotzdem nicht besonders hoch, so dass wirklich reine Enantiomeren nicht lange vorliegen werden.

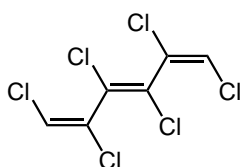
Bei den Verbindungen **35** und **36** ist die Stabilität der Enantiomeren aus den $\Delta G^\#$ -Werten nur schwer abschätzbar, da sie sich nicht auf Raumtemperatur beziehen. Verbindung **36** und **37** unterscheiden sich hauptsächlich durch die raumerfüllenden Gruppen an der zentralen Einfachbindung. Da Cl einen kleineren van-der-Waals-Radius als Br besitzt, sollte die Racemisierungsbarriere auf jeden Fall kleiner sein. Die Halbwertszeit für die Umwandlung beider Enantiomere bei Raumtemperatur dürfte somit bei **36** unterhalb von 1000 s liegen.

Die von Mannschreck et. al. verwendeten Synthesen für die Butadienderivate waren nicht enantioselektiv, so dass es sich bei den aufgelisteten Verbindungen um Racemate handelt. Für die Verbindungen **37** (R = H und CH₃) wurden die Enantiomere mit Flüssigchromatographie an mikrokristalliner Triacetylcellulose getrennt. Die spezifischen Drehwerte und Enantiomerenreinheiten sind in Tabelle 2 aufgelistet. Bei **37** (R = H) ist die Enantiomerenreinheit nicht besonders hoch.

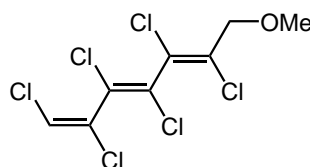
Enantiomer	$[\alpha]_D^{20}$, Aceton	$P[\%]$
(-)- 37 (R = H)	-29	29
(+)- 37 (R = H)	+24	24
(+)- 37 (R = CH ₃)	+107	80
(-)- 37 (R = CH ₃)	-106	80

Tabelle 2: Spezifische Drehwerte und optische Reinheit der Enantiomere

Für die spezifischen Drehwerte der reinen Enantiomere von **37** werden $\pm 134^\circ$ (für R = CH₃) und $\pm 100^\circ$ (für R = H) erwartet.

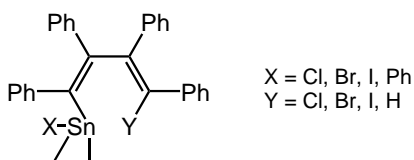


38



39

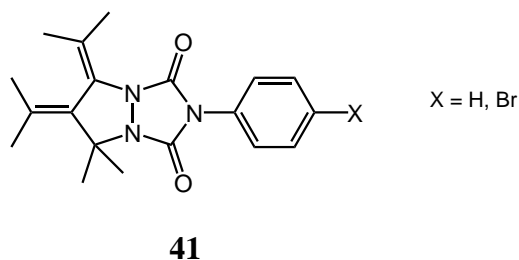
Das Trien **38** mit zwei chiralen Achsen ist bereits Ende der 60er Jahre von Köbrich und Büttner synthetisiert worden.^[33] Dieses Molekül wurde in den 70er Jahren von Mannschreck^[30] mit einer diastereotopen Gruppe versehen und für die NMR-spektroskopische Bestimmung der Enantiomerisierungsbarriere verwendet. Diese Energiebarriere beträgt für **39** 62.8 kJ/mol bei einer Temperatur von 32 °C. Der Wert ist allerdings nicht groß genug, um eine Halbwertszeit für die Racemisierung von 1000 s bei Raumtemperatur zu erreichen.



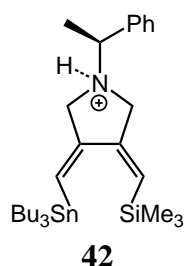
40

Boer et. al.^[34] haben sich ebenfalls mit der Darstellung und Untersuchung sterisch gehinderter Diene beschäftigt. Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte be-

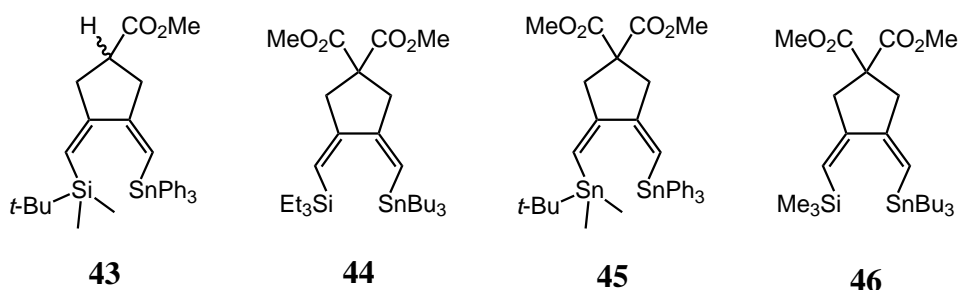
wiesen werden, dass **40** ($X = Y = \text{Br}$) keine planare Struktur besitzt. Beide Doppelbindungen stehen mit einem Winkel von 68° aufeinander und sind damit nicht mehr vollständig konjugiert.



Ein Beispiel für ein cyclisches axial chirales Dien kommt von Pasto.^[35] Die Struktur des Moleküls **41** konnte ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Die Ebenen der beiden Doppelbindungen bilden einen Winkel von 52° .



Die neuesten Arbeiten im Bereich chiraler Butadienderivate wurden in den Jahren 2000 und 2003 von Rajan Babu^[36] veröffentlicht. Sterisch anspruchsvolle Silizium- und Zinnsubstituenten führen zu einer nicht planaren Struktur von **42**. Das Molekül enthält ein Chiralitätszentrum und eine chirale Achse, wodurch zwei Diastereomerenpaare existieren. Für beide Diastereomere konnten die Diederwinkel, welche beide Doppelbindungen einschließen, durch Röntgenstrukturanalysen bestimmt werden. Für das eine Diastereomer beträgt der Diederwinkel 63° und für das andere -57° .

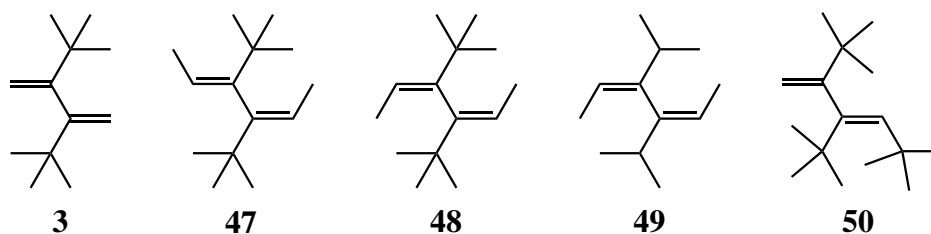


Für die Verbindungen **43** bis **46** war es Rajan Babu et. al.^[36] möglich, durch NMR-spektroskopische Untersuchungen die Enantiomerisierungsenergien zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgelistet. Alle Energiebarrieren sind bei Raumtemperatur größer als 52 kJ/mol.

	43	44	45	46
ΔG^\ddagger [kJ/mol]	52.2 ± 1.6	56.9 ± 4.2	56.7 ± 3.2	54.7 ± 1.9

Tabelle 3: Enantiomerisierungsbarrieren cyclischer, axial chiraler Diene
bei 300 K

Für 52 kJ/mol ergibt sich bei 300 K eine Halbwertszeit von einem Bruchteil einer Sekunde. Die Verbindungen sind also nicht konfigurationsstabil und liegen bei Raumtemperatur ausschließlich als Racemat vor.



Auch Theoretiker zeigen Interesse an nicht planaren Oligoenen.^{[37][38]} Navratilova^[39] hat die Racemisierungsbarrieren für eine Vielzahl von Butadienderivaten berechnet. Die Verbindungen **3** und **47-50**, deren Racemisierungsenergien in Tabelle 4 aufgelistet sind, stellen lediglich eine Auswahl dar.

Verbindung	3	47	48	49	50
$\Delta G^\#$ (HF/6-31G*)	48.0	147.4	177	92.8	97.9
$\Delta G^\#$ (B3LYP/6-31G*)	40.3	119.8	146	74.1	76.7

Tabelle 4: Berechnete Racemisierungsbarrieren in kJ/mol^[39]

Wenn man die Ergebnisse der DFT- mit denen der HF-Methode vergleicht sieht man, dass die Werte der HF-Methode teilweise erheblich größer sind. Dies kann daran liegen, dass HF-Berechnungen keine Elektronenkorrelation enthalten.^[32] DFT-Berechnungen dagegen berücksichtigen die Elektronenkorrelation, weshalb die Werte der DFT-Berechnungen näher an den realen Werten liegen sollten.

Der Vergleich der Energiebarrieren von **48** und **49** zeigt den großen Einfluss der Substituenten an der zentralen Einfachbindung auf die Konfigurationsstabilität der Atropisomeren. Durch das Ersetzen von beiden Isopropylsubstituenten durch zwei *tert*-Butylgruppen wird die Racemisierungsbarriere nahezu verdoppelt.

Auch die terminalen Substituenten haben einen erheblichen Einfluss auf die Höhe der Energiebarriere. Dies ist gut an den Werten für **47** und **48** ersichtlich. Beide Verbindungen besitzen die selben terminalen Substituenten, nur an unterschiedlichen Positionen. Ihre Racemisierungsbarriere unterscheidet sich jedoch um ca. 20 kJ/mol.

Von den Höhen der Energiebarrieren kann man auf jeden Fall sagen, dass bei Verbindung **3** die Halbwertszeit für die gegenseitige Umwandlung der Atropisomere weit unterhalb 1000 s liegen muss. Die beiden Enantiomere von **3** lassen sich deshalb, zumindest bei Raumtemperatur, nicht trennen. **3** besitzt aber trotzdem eine nicht planare Struktur, was das durch das UV-Spektrum bestätigt wird. Strukturberechnung und Elektronenbeugungs-Analyse zufolge, beträgt der Diederwinkel zwischen beiden Doppelbindungen 99.1° bzw. 101.5°.^[40]

In den letzten Kapiteln wurde gezeigt, dass bereits eine Vielzahl von axial chiralen Butadien-Derivaten synthetisiert und untersucht worden sind. Bei den acyclischen Verbindungen gibt es bisher aber nur wenige Informationen über deren Struktur, was hauptsächlich damit zusammenhängt, dass viele dieser Verbindungen flüssig sind.

Die chiroptischen Eigenschaften axial chiraler Butadien-Derivate sind bisher kaum untersucht worden. Ein Problem stellt bei vielen Verbindungen die fehlende Konfigurationsstabilität dar.

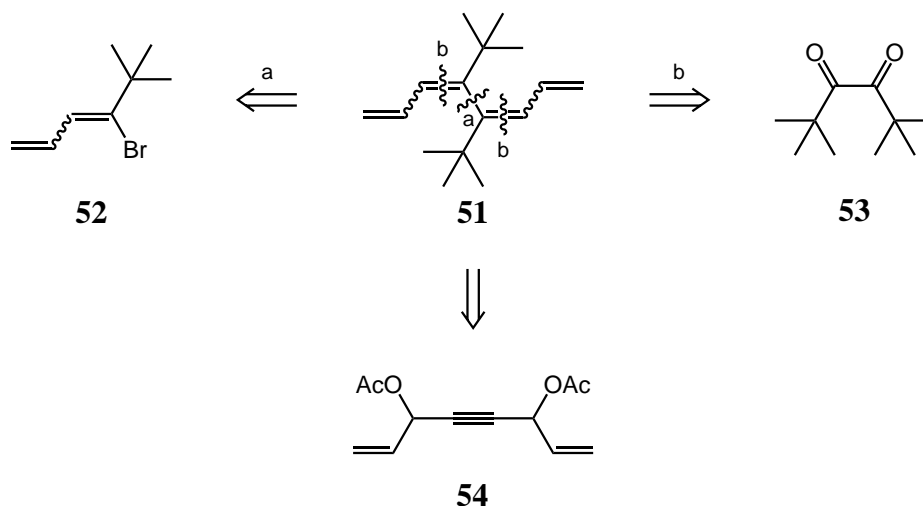
Vinyloge der axial chiralen Butadien-Derivate, die eine größere Anzahl an Doppelbindungen besitzen, gibt es nur wenige. Wie bei den planaren, vollständig konjugierten Polyenen sind auch hier Verbindungen mit größeren π -Systemen von Interesse. Diese Verbindungen haben ein höheres Molekulargewicht und können damit den Zugang zu mehr Informationen über die Struktur dieser Verbindungsklasse bieten. Außerdem kann es bei einer längeren Doppelbindungskette auch mehrere chirale Achsen im Molekül geben.

1.5 Aufgabenstellung und Synthesepläne

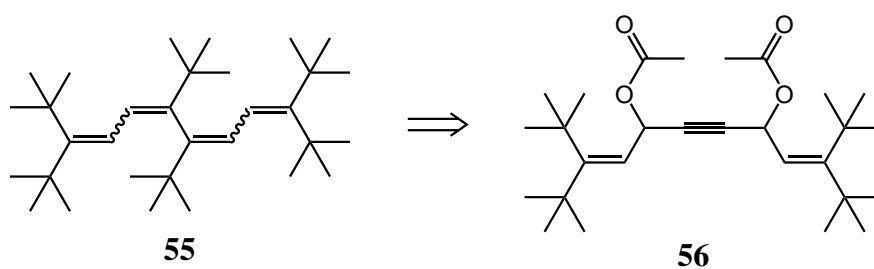
Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von acyclischen, axial chiralen Tetraenen mit einer oder zwei chiralen Achsen im Molekül. Das weitere Interesse liegt in der Struktur, dem chemischen Verhalten und den chiroptischen Eigenschaften der Zielverbindungen. Zur Bestimmung der chemischen Eigenschaften sind Synthesewege mit genügend großer Gesamtausbeute erforderlich. Zur Bestimmung der chiroptischen Eigenschaften muss die Zielverbindung, zumindest bei Raumtemperatur, konfigurationsstabil sein. Zusätzlich bedarf es entweder einer enantioselektive Synthese oder das racemische Endprodukt muss in die einzelnen Enantiomere aufgetrennt werden können.

tert-Butylgruppen als Substituenten an der zentralen Einfachbindung ergaben, den Berechnungen von Navratilova zufolge, die höchsten Racemisierungsbarrieren. Deshalb sollen die zu synthetisierenden Tetraene an der zentralen Einfach-

bindung ebenfalls *tert*-Butylsubstituenten besitzen.

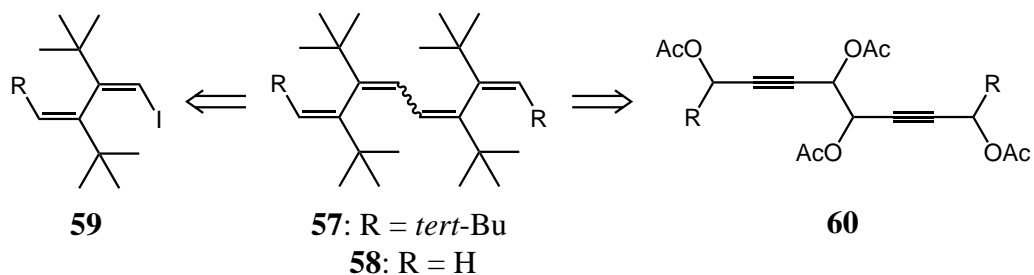


Die Darstellung aller Zielmoleküle ist mit den bereits vorgestellten Synthesemethoden möglich. Für die Synthese des strukturell einfachsten Tetraens **51**, mit einer chiralen Achse, stehen mehrere unterschiedliche Synthesewege zur Verfügung, bei denen die Edukte leicht zugänglich sind. Ein schneller Weg zur Zielverbindung könnte die zweifache Wittig-Reaktion von Allyltriphenylphosphoniumbromid mit dem Diketon **53** bieten. Eine Homokupplung des Bromids **52** würde ebenfalls nur aus wenigen Reaktionsschritten bestehen. Bei diesen beiden Synthesemethoden sind die *tert*-Butylgruppen im Edukt enthalten. Alternativ dazu können die *tert*-Butylgruppen erst während der Synthese mit Hilfe der Cuprat-Methode eingeführt werden. Als Edukt benötigt man dann ein acetylenisches Bisacetat, wie zum Beispiel **54**.



Das Tetraen **55** ist um einiges sterisch anspruchsvoller als **51**. Aus diesem Grund sollte zur Synthese die Cuprat-Methode verwendet werden, da sich diese

Methode bei solchen Molekülen schon bewährt hat. Für diese Synthesestrategie wird das acetylenische Bisacetat **56** benötigt.



Die Tetraene **57** und **58**, welche zwei chirale Achsen besitzt, kann man entweder über die Homokupplung eines Iodids **59** oder mit der Cuprat-Methode über ein Tetraacetat **60** erhalten.

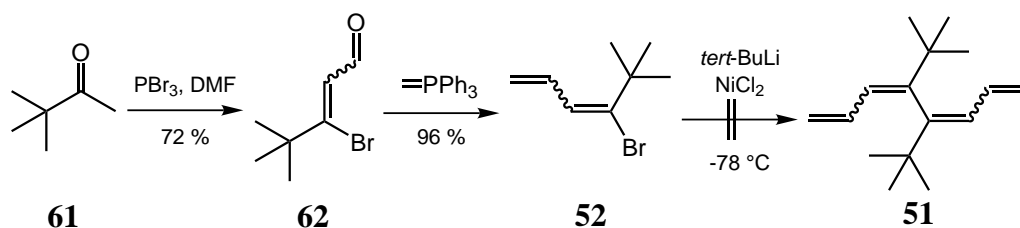
Beim Betrachten der vorgestellten Synthesepläne wird bereits deutlich, dass es sich nicht um enantioselektive Synthesemethoden handelt. Für die Bestimmung der chiroptischen Eigenschaften ist also eine Trennung der racemischen Endprodukte in die einzelnen Enantiomere erforderlich.

2 Synthese der Tetraene

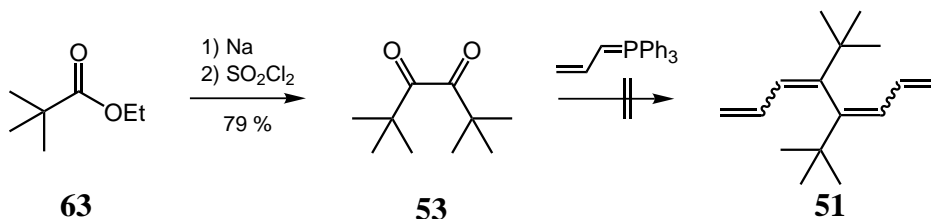
2.1 Synthese von Tetraenen mit einer chiralen Achse

2.1.1 (3Z,5Z)-4,5-Di-*tert*-butyl-octa-1,3,5,7-tetraen (**51**)

Bei **51** handelt es sich um das strukturell einfachste chirale Tetraen, welches im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurde. Die eigentliche Schwierigkeit bei der Synthese dieser Verbindung stellt die Einführung der *tert*-Butylgruppen dar.

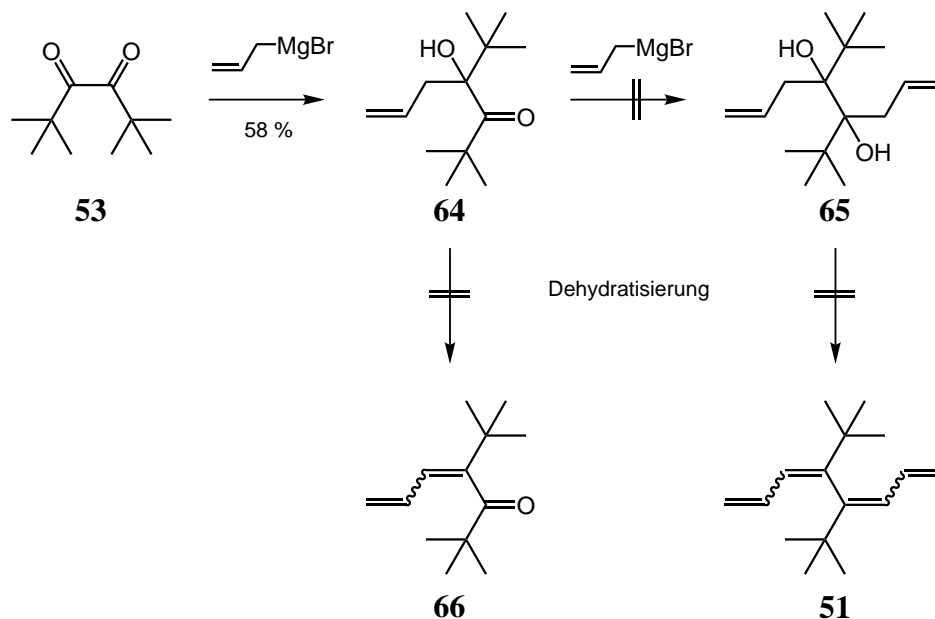


Ein einfacher Zugang zum Zielmolekül **51** könnte die Homokupplung des Diens **52** bieten, das sich auf dem angegebenen Weg aus **61** über das Bromid **62** herstellen lässt. Bei der Durchführung der Reaktion entstand jedoch ein sehr komplexes Reaktionsgemisch. Im GC/MS des Rohproduktes ist die Molekülmasse des Reaktionsproduktes vorhanden, das Tetraen **51** konnte aus diesem Gemisch jedoch nicht isoliert werden. Somit gilt die Entstehung des Tetraens **51** bei der Reaktion als nicht gesichert.

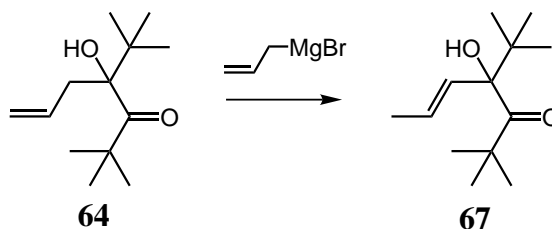


Eine zweistufige Synthese ausgehend von Pivalinsäureethylester (**63**) würde einen schnellen Zugang zu **51** ermöglichen. Eine Schlüsselrolle nimmt dabei das Diketon **53** ein, in dem beide *tert*-Butylgruppen bereits vorhanden sind. Die Einführung der Doppelbindungen durch Wittig-Reaktion mit Allyltriphenylphosphoniumbromid aus **53** war jedoch nicht erfolgreich. Eine mögliche Ursache für das

Ausbleiben der Reaktion ist die sterische Hinderung der Carbonylgruppe durch die beiden *tert*-Butylgruppen. Dazu kommt noch, dass Ketone bei Wittig-Reaktionen weniger reaktiv als Aldehyde sind.



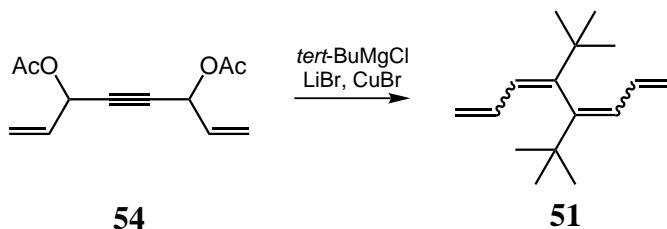
Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung des Tetraens **51** würde die Reaktion von **53** mit Allylmagnesiumbromid zum Diol **65** und anschließende Dehydratisierung bieten. Bei der Reaktion des Diketons **53** mit dem Grignard-Reagenz in siedendem Toluol reagierte jedoch lediglich eine Carbonylfunktion zu **64**. Im ^{13}C NMR-Spektrum und im IR-Spektrum ist dies am Vorhandensein der Signale einer Ketogruppe erkennbar ($\delta = 220 \text{ ppm}$, $\tilde{\nu} = 1680 \text{ cm}^{-1}$).



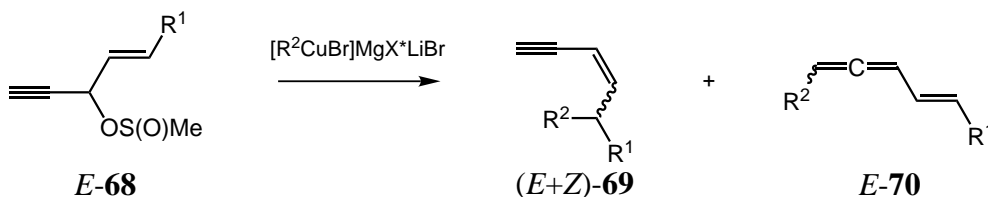
Die entstandene Verbindung **64** ließ sich auch durch weitere Grignardzugabe und weiteres Erhitzen in Toluol nicht in das erwünschte Diol **65** überführen.

Stattdessen beobachtet man die Umlagerung der Doppelbindung in die thermodynamisch begünstigte Position, was zu **67** führt, wie die im Versuchsteil aufgeführten spektroskopischen Daten belegen. Die Kopplungskonstante der beiden olefinischen Protonen von **67** beträgt 15.6 Hz. Der Betrag der Kopplungskonstante deutet darauf hin, dass beide Protonen transständig zueinander sind.^[41] Kopplungskonstanten sind abhängig von der Elektronegativität der Substituenten. Als zusätzlicher Strukturbeweis dient ein Vergleich mit einer ähnlichen literaturbekannten Verbindung. Die Kopplungskonstante der olefinischen Protonen von (*E*)-4-*n*-Butyl-3-tridecen-4-ol-5-on^[42] beträgt 15.3 Hz und hat damit praktisch denselben Betrag wie die entsprechende Kopplungskonstante von **67**.

Auch die Dehydratisierung von **64** zu **66** war nicht erfolgreich. Aus diesem Grund wurde zu einer Syntheseroute gewechselt, bei der die *tert*-Butylgruppen erst während des Reaktionsverlaufs eingeführt werden.



Wie bereits erwähnt, ist die Reaktion von acetylenischen Bisacetaten mit dem entsprechenden Kupferorganyl eine bewährte Methode zur Einführung von Alkylgruppen in Diene. Bei dem Bisacetat **54**, das sich als Vorstufe für **51** anbietet, kann es jedoch mit Organocupraten sowohl zur allylischen als auch zur propargylichen 1,3-Substitution kommen, so dass gegebenenfalls mit komplexen Gemischen gerechnet werden muss.

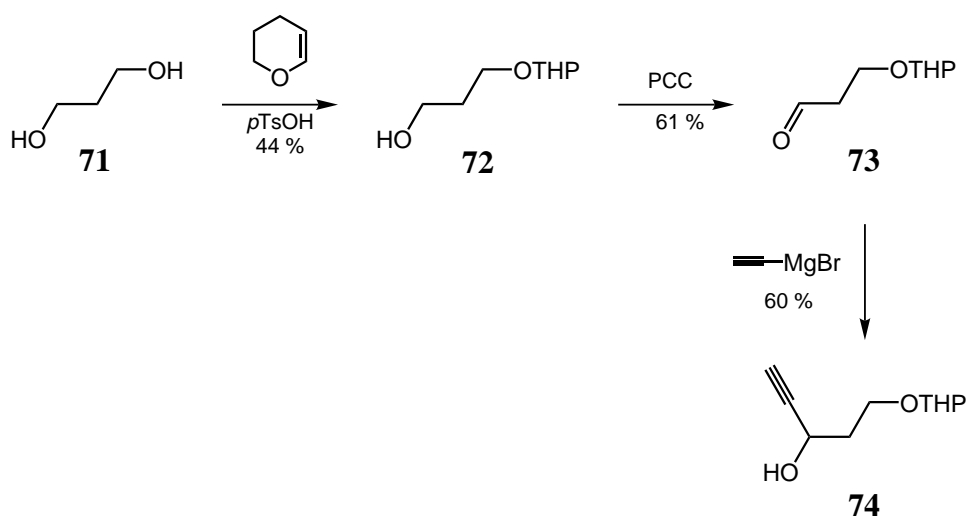


R ¹	R ²	X	69 (rel. %)	70 (rel. %)
H	<i>tert</i> -Butyl	Cl	53	47
Me	Ph	Br	28	72
Me	<i>tert</i> -Butyl	Cl	0	100
<i>tert</i> -Butyl	<i>tert</i> -Butyl	Cl	0	100

Vermeer^[43] hat diesen Sachverhalt mit Hilfe der Derivate **68** untersucht und gefunden, dass sich das Verhältnis der allylischen und propargylischen Substitutionsprodukte durch die Größe des Substituenten R¹ beeinflussen lässt. Für R¹ = CH₃ wird die propargylische 1,3-Substitution schon stark bevorzugt. Bei R¹ = *tert*-Butyl tritt keine allylische 1,3-Substitution mehr auf.

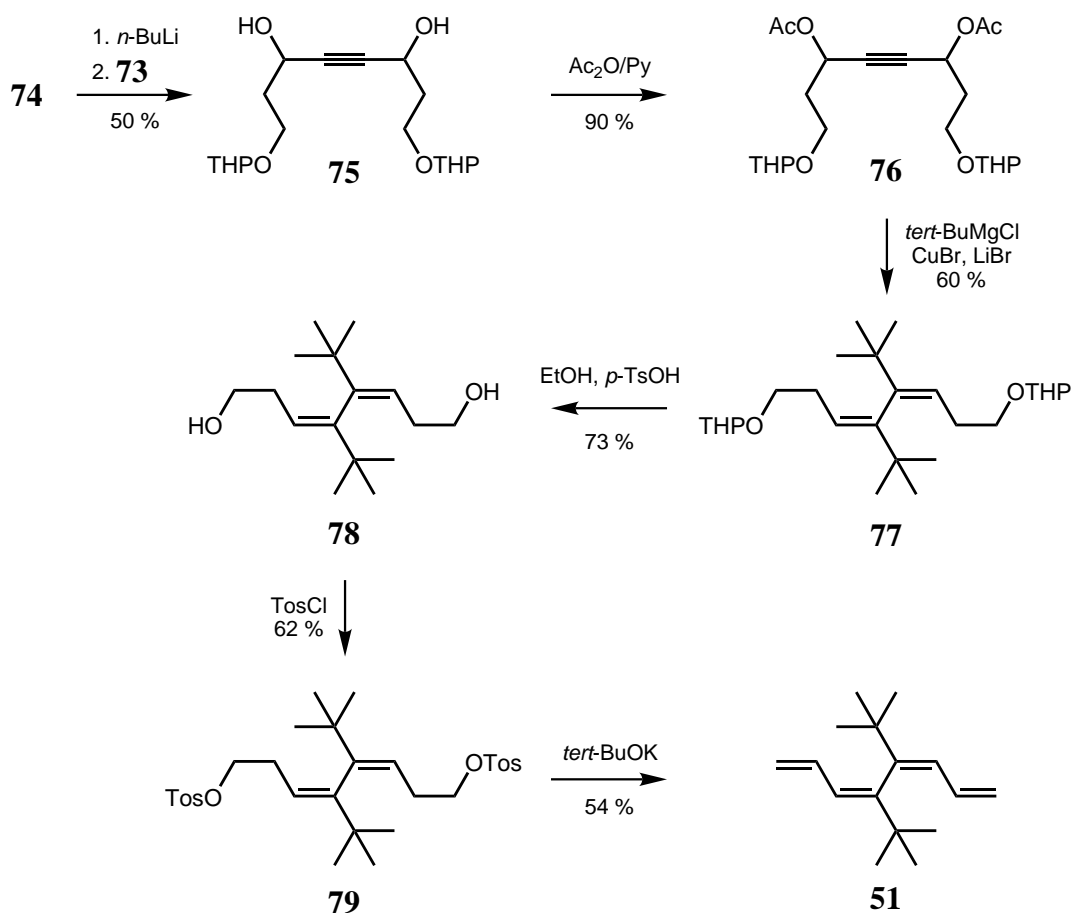
Wenn man das Bisacetat **54** mit den von Vermeer getesteten Substraten vergleicht, so sollte man ein ähnliches Ergebnis wie für R¹ = H erwarten. Somit sollten allylische und propargylische Substitution ca. im Verhältnis 1:1 stattfinden. Bei **54** müssen zwei solche Substitutionen nacheinander stattfinden. Es gibt somit eine Vielzahl denkbarer Reaktionsprodukte. Für diese Synthese sind demnach eine mäßige Ausbeute und ein großer Aufwand für die Abtrennung des Reaktionsproduktes zu erwarten.

Um obige Synthesestrategie trotzdem erfolgreich zu verwenden, muß verhindert werden, dass das Bisacetat an mehreren Stellen von dem Kupferorganyl angegriffen werden kann. Dies kann erreicht werden, indem die terminalen Doppelbindungen erst nach der Einführung der *tert*-Butylgruppen gebildet werden.



Das Edukt für diese abgewandelte Synthesestrategie ist 1,3-Propandiol (**71**). Die ersten Syntheseschritte bis einschließlich **74** sind in der Literatur bekannt.^[44]^[45]^[46] Das Alkinol **74** lässt sich allerdings nur mit einer geringen Gesamtausbeute von 16 % darstellen. **71** und die daraus synthetisierten Verbindungen sind viskose Flüssigkeiten, was besonders bei großen Ansätzen eine säulenchromatographische Reinigung erschwert. Verbindung **74** besitzt zwei asymmetrische Kohlenstoffatome¹ und liegt somit als Diastereomergemisch vor.

¹Eines der beiden asymmetrischen C-Atome ist Bestandteil der THP-Gruppe

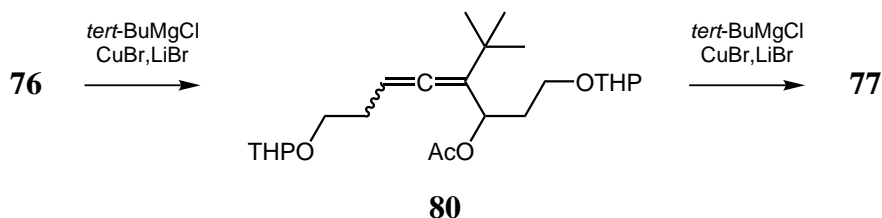


Ausgehend von dem Alkinol **74** kann das acetylenische Diol **75** durch zweifache Deprotonierung mit *n*-Butyllithium und anschließender Reaktion mit dem Aldehyd **73** erhalten werden. Die Bildung des Reaktionsproduktes sieht man besonders deutlich im ^1H NMR-Spektrum durch das Verschwinden des Dubletts des acetylenischen Protons bei $\delta = 2.4$ ppm. Die Anzahl der stereogenen Zentren vergrößert sich von zwei auf vier bei dieser Reaktion. Das Diol **75** ist eine farblose viskose Flüssigkeit und liegt als Gemisch von Diastereomeren vor. Das ^{13}C NMR-Spektrum bestätigt dies durch das Auftreten mehrerer Signale für die Mehrzahl der Kohlenstoffatome. Die vollständigen spektroskopischen Daten findet man wie üblich im Versuchsteil.

Für die folgende Umsetzung mit einem Kupferorganyl müssen die OH-Gruppen in geeignete Abgangsgruppen übergeführt werden. Dies geschieht durch Acetylierung des Diols **75** mit Essigsäureanhydrid und Pyridin. Das Verschwinden

der OH-Bande bei $\tilde{\nu} = 3042 \text{ cm}^{-1}$ und das Auftreten einer Carbonylbande bei $\tilde{\nu} = 1739 \text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum bestätigen das Gelingen der Reaktion. Das Bisacetat **76** ist eine farblose viskose Flüssigkeit und liegt ebenfalls als Diastereomerengemisch vor. Somit erhält man im ^{13}C NMR für viele Kohlenstoffatome mehrere Signale (siehe Versuchsteil).

Die Einführung der beiden *tert*-Butylgruppen erfolgt durch die Reaktion des Bisacetats **76** mit einem Organocuprat, dargestellt aus *tert*-Butylmagnesiumchlorid, LiBr und CuBr. Das bei der Reaktion entstehende Dien **77** liegt als hochviskoses Öl vor. Die Struktur von **77** ist durch die Röntgenstrukturanalyse des Diols **78** gesichert, wodurch beide Doppelbindungen *Z*-Konfiguration besitzen müssen. Das entstandene Dien **77** enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und eine chirale Achse, somit drei stereogene Zentren. Das Reaktionsprodukt liegt als Diastereomerengemisch vor, wodurch im ^{13}C NMR-Spektrum wieder mehrere Signale für die meisten Kohlenstoffatome vorhanden sind.



Die Entstehung von **77** erfolgt über das Allen **80** als Zwischenstufe, welches in größeren Mengen isoliert werden kann, falls man keinen großen Überschuß an Metallorganischem Reagenz verwendet. Die Identifizierung des Zwischenproduktes als **80** wurde Anhand des für Allene charakteristischen Signals des quartären Kohlenstoffes bei $\delta = 202 \text{ ppm}$ im ^{13}C NMR-Spektrum und der charakteristischen NMR-Signale von Acetoxygruppen (^1H NMR: $\delta = 2.02 \text{ ppm}$, ^{13}C NMR: $\delta = 170 \text{ ppm}$) vorgenommen. Die Substanz besitzt mehrere stereogene Zentren und liegt als Mischung von Diastereomeren vor, was in den NMR-Spektren teilweise zu mehreren Signalen für die jeweiligen Kerne führt.

Zur Erzeugung der noch fehlenden terminalen Doppelbindungen, müssen die

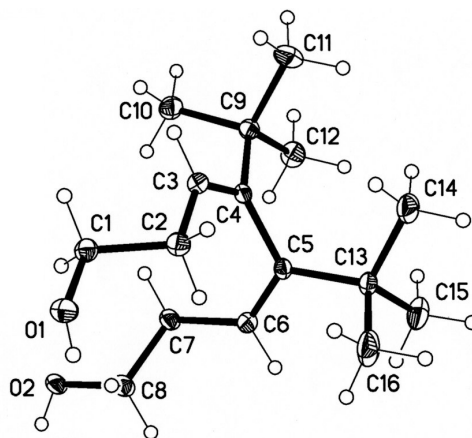


Abbildung 2: Kristallstruktur von (3Z,5Z)-4,5-Di-*tert*-butyl-octa-3,5-dien-1,8-diol (**78**)

beiden OH-Gruppen entschützt und in eine gute Abgangsgruppe umgewandelt werden. Die Entfernung der beiden THP-Ethergruppen unter Freisetzung des Diols **78** erfolgt unter Standardbedingungen durch Erhitzen mit *p*-Toluolsulfonsäure in Ethanol. Die Entstehung und die Struktur des Diols **78** konnte durch Röntgenstrukturanalyse gesichert werden. Durch langsame Kristallisation in Dichlormethan, welches bis kurz vor der Ausfällung der Substanz mit Hexan versetzt wurde, konnten geeignete Kristalle erhalten werden.

Bei dem Diol **78** handelt es sich um ein nicht planares Butadien-Derivat, was man in Abbildung 2 leicht erkennen kann. Der Diederwinkel C3-C4-C5-C6 beträgt 88° und die zentrale sp^2 - sp^2 -Einfachbindung C4-C5 ist mit 1.506 Å deutlich aufgeweitet. **78** besitzt also bereits die für das Zielmolekül **51** vermuteten Strukturmerkmale.

Die Dehydratisierung des Diols **78** durch Erhitzen mit *p*-Toluolsulfonsäure, Natriumhydrogensulfat oder Natriumhydroxyd schlug fehl. Folglich erschien es sinnvoll, für die Einführung der beiden Doppelbindungen, den Umweg über das Bistosylat **79** zu nehmen. **79** kann unter Standardreaktionsbedingungen durch Reaktion des Diols **78** mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid und Pyridin erhalten werden.

Da man eine Isomerisierung der Doppelbindungen bei dieser Reaktion ausschließen kann, ist die Struktur dieser Verbindung ebenfalls durch die Röntgenstrukturanalyse von **78** belegt. Die Entstehung des Reaktionsproduktes sieht man deutlich im IR-Spektrum durch das Verschwinden der OH-Bande bei $\tilde{\nu} = 3295 \text{ cm}^{-1}$. Außerdem findet man im ^1H NMR-Spektrum die neuen Signale der Tosylat-Gruppen bei $\delta = 7.34$ und 7.77 ppm als Dubletts ($^3J = 8.4 \text{ Hz}$). Die vollständigen spektroskopischen Daten sind wiederum dem Versuchsteil zu entnehmen.

Die zweifache Eliminierung von Tosylat mit *tert*-Butanolat als Base führt zum gewünschten Reaktionsprodukt **51**. Das Tetraen **51** liegt als farbloses Öl vor, weshalb es nicht möglich war, mittels Röntgenstrukturanalyse die Struktur dieser Verbindung zu bestimmen. Die Struktur ist aber über die Kristallstruktur des Diols **78** festgelegt, da sich die Konfiguration der Doppelbindungen während der weiteren Syntheseschritte nicht geändert haben dürften. Im Tetraen **51** besitzen folglich die beiden den *tert*-Butylgruppen benachbarten Doppelbindungen Z-Konfiguration.

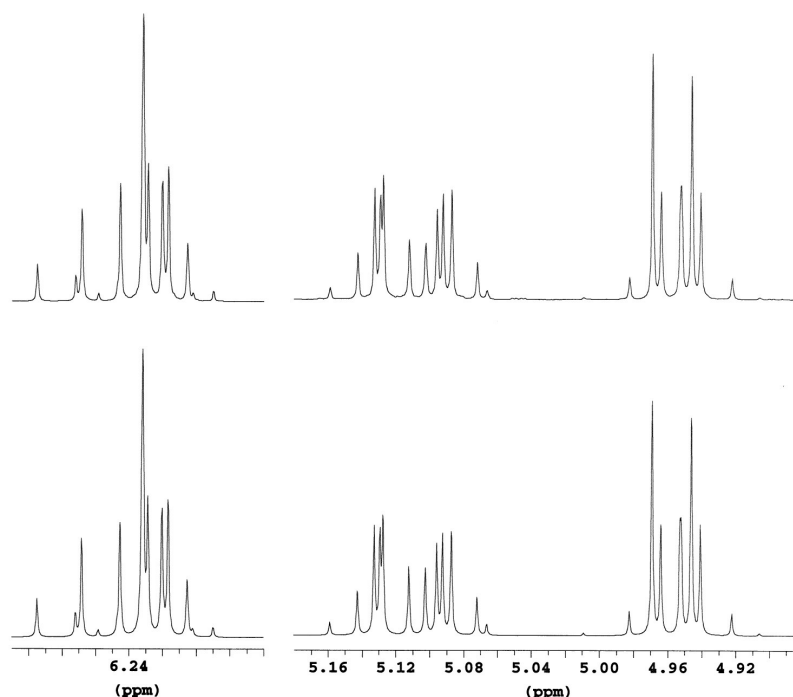


Abbildung 3: Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) ^1H NMR von **51**

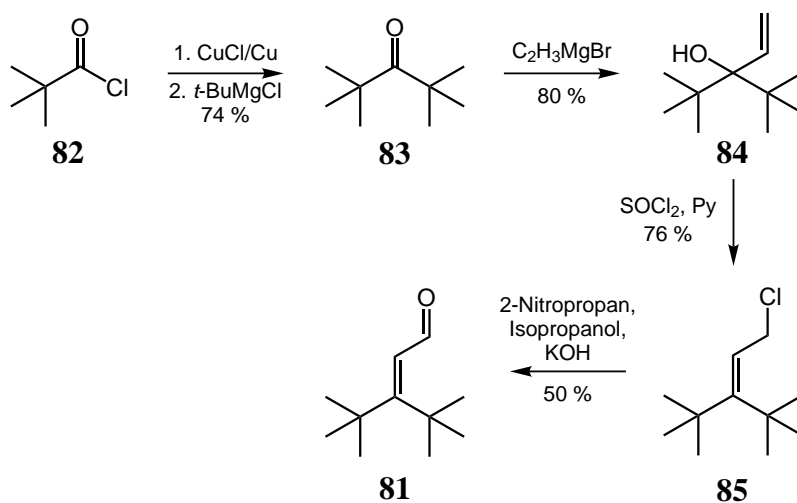
51 enthält ein 4-Spinsystem, welches im ^1H NMR-Spektrum ein sehr komplexes Kopplungsmuster höherer Ordnung ergibt. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten dieses Spinsystems wurden durch eine Berechnung bestimmt. In Abbildung 3 sieht man deutlich, wie gut berechnetes und experimentelles Spektrum übereinstimmen.

Wegen einer sehr geringen Gesamtausbeute von 1 % ist die Substanzmenge von **51** nicht ausreichend für Versuche zur Bestimmung der chemischen Eigenschaften.

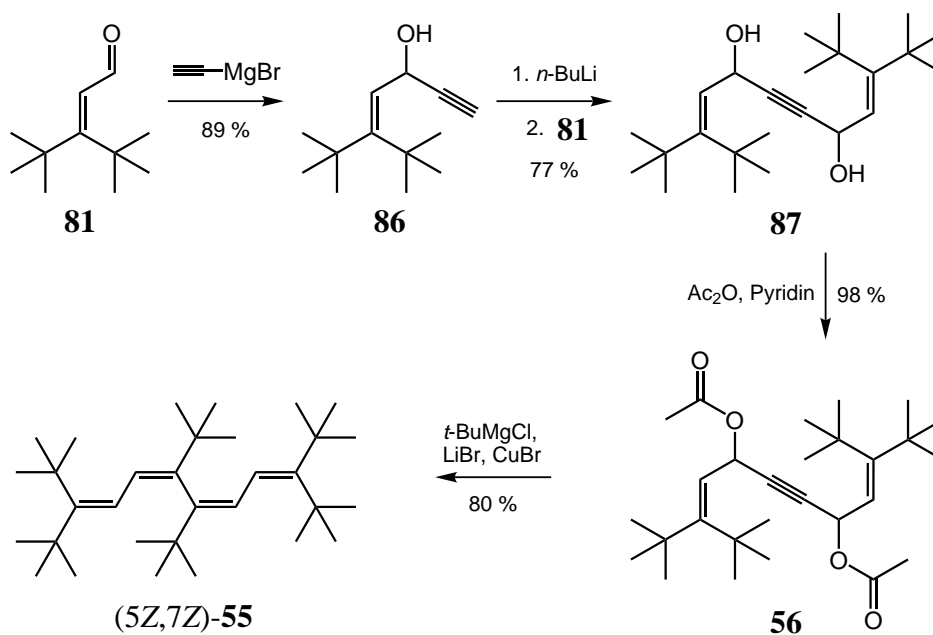
2.1.2 (5Z,7Z)-2,2,11,11-Tetramethyl-3,6,7,10-tetra-*tert*-butyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen ((5Z,7Z)-**55**)

Obwohl Tetraen (5Z,7Z)-**51** erfolgreich synthetisiert werden konnte, war es nicht möglich die dreidimensionale Struktur (Öl) und die chemischen Eigenschaften (zu wenig Substanz) zu untersuchen. Zusätzlich war die Verbindung nur mäßig stabil.

Die Stabilität kann durch zusätzliche *tert*-Butylgruppen an den Termini erhöht werden. Damit wird auch das Molekulargewicht erhöht, was die Chancen auf ein festes, gegebenenfalls kristallines Reaktionsprodukt verbessert. Durch die zusätzlichen *tert*-Butylgruppen ist es möglich, die selbe Ausgangsverbindung **81**, wie für die Synthese von *tert*-Butyl-terminierten Polyenen, zu verwenden. Das ist von großem Vorteil, da der Syntheseweg bereits optimiert ist und sehr gute Ausbeuten liefert.^{[17][47][48]}



81 dient als Ausgangsmaterial für die Synthese des Tetraens **55** und läßt sich in einer 4-stufigen Synthese aus Pivalinsäurechlorid (**82**) herstellen. **82** reagiert mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid in Anwesenheit von CuCl zum Keton **83**. **83** wird mit Vinylmagnesiumbromid zum allylischen Alkohol **84** umgesteert, der mit Thionylchlorid in Anwesenheit von Pyridin nach einem $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Mechanismus zum Chlorid **85** reagiert. Die Oxidation des Chlorids **85** zum Aldehyd **81** erfolgt mit 2-Nitropropan ("Hass-Reaktion").



Die Synthese des Tetraens (5Z,7Z)-**55** ist der vorherigen Synthese sehr ähnlich.

Die terminalen Doppelbindungen des Bisacetats **56** sind bei der Einführung der *tert*-Butylgruppen an den Positionen 6 und 7 vor einem Angriff des Kupferorganyls durch die terminalen *tert*-Butylgruppen geschützt. Dies haben die bereits erwähnten Untersuchungen von Vermeer^[43] gezeigt. Die terminalen Doppelbindungen können deshalb schon im Edukt **81** vorhanden sein, wodurch zusätzliche Syntheseschritte zur Bildung dieser Doppelbindungen entfallen.

Die Entstehung des Alkinols **86** kann man im IR-Spektrum durch Verschwinden der Carbonylbande bei $\tilde{\nu} = 1733 \text{ cm}^{-1}$ und im ^1H NMR-Spektrum durch das neu hinzugekommene Dublett des acetylenischen Protons bei $\delta = 2.5 \text{ ppm}$ ($^4J = 2.0 \text{ Hz}$) erkennen. Bei **86** handelt es sich um einen leicht flüchtigen Feststoff. Die Flüchtigkeit bereitete bei der Messung des Massenspektrums Probleme, weshalb sich GC/MS als die einzig geeignete Methode erwies.

Die zweifache Deprotonierung des Alkinols **86** erfordert relativ harte Reaktionsbedingungen. Man muss nach der Zugabe von *n*-Butyllithium erhitzen, sonst kann kein Reaktionsprodukt isoliert werden. Den Erfolg dieses Vorgehens sieht man im ^1H NMR-Spektrum durch das Verschwinden des Dubletts für das acetylenische Proton von **86**. Das Diol **87** enthält zwei stereogene Zentren und liegt als Gemisch zweier Diastereomere vor. Dies erklärt auch das Auftreten mehrerer Signale für manche Atome in den NMR-Spektren.

Die Acetylierung des Diols **87** zum Bisacetat **56** verläuft unter Standardbedingungen ohne Probleme. Die Entstehung von **56** sieht man gut im IR-Spektrum anhand des Verschwindens der OH-Bande bei $\tilde{\nu} = 3386 \text{ cm}^{-1}$ und dem Auftreten einer Carbonylbande bei $\tilde{\nu} = 1750 \text{ cm}^{-1}$. Wie **87** liegt auch diese Verbindung als Gemisch zweier Diastereomeren vor und besitzt somit in den NMR-Spektren für manche Atome mehrere Signale.

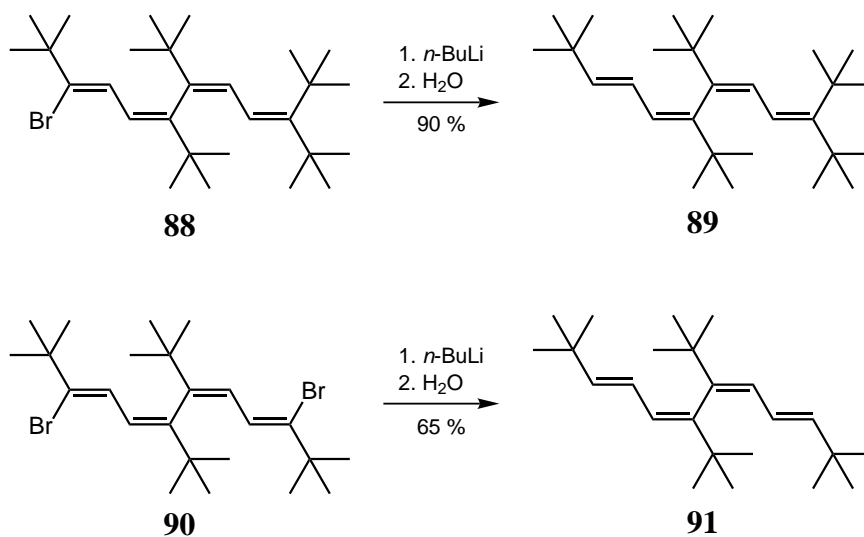
Die Synthese des Tetraens **55** aus **56** mit der Cuprat-Methode verläuft genauso unproblematisch, wie bei den literaturbekannten Dienen, die mit dieser Methode dargestellt wurden.^{[25][26][49]} Das Reaktionsprodukt **55** ist ein farbloser Feststoff und lässt sich mit einer Gesamtausbeute von ca. 7 % darstellen. Die Gesamtaus-

beute ist zwar nicht viel besser als zuvor, ermöglicht aber einen Zugang zur Zielverbindung im Grammmaßstab. Dies ist für die Untersuchung der chemischen Eigenschaften ausreichend.

Die Struktur von (5*Z*,7*Z*)-**55** konnte mittels Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden (siehe Kapitel 3.3, S. 49). Geeignete Kristalle konnten durch langsame Sublimation der Substanz im Hochvakuum erhalten werden. Wie bei der Synthese des Tetraens **51** besitzen die durch Reaktion mit dem Organocuprat erzeugten Doppelbindungen *Z*-Konfiguration.

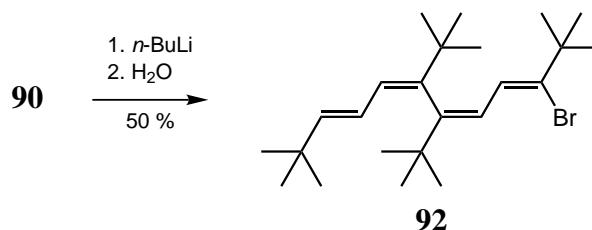
2.1.3 Derivate von (5*Z*,7*Z*)-**55**

Nachdem die Struktur von (5*Z*,7*Z*)-**55** bestimmt werden konnte, verblieb die Frage, ob die terminalen *tert*-Butylgruppen einen Einfluss auf die Struktur des Tetraens besitzen. Die Struktur von **51** würde diese Frage beantworten, jedoch konnte für diese Verbindung keine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Zur Klärung dieser Frage ist es also erforderlich, Tetraene mit einer geringeren Anzahl an terminalen *tert*-Butylgruppen als **55** zu synthetisieren und deren Struktur zu bestimmen.



Die bei der Untersuchung der chemischen Eigenschaften von (5*Z*,7*Z*)-**55** erhaltenen Bromide **88** und **90** (siehe Kapitel 5.1.1, S. 72) bieten einen guten Zugang

zu Tetraenen mit einer geringeren Anzahl an terminalen *tert*-Butylgruppen. Der Austausch von Brom gegen Wasserstoff gelingt über Metall-Halogen austausch und anschließender Hydrolyse mit Ammoniumchloridlösung.



Wie sich herausstellte, erfolgte der Metall-Halogen austausch bei diesen Verbindungen relativ schlecht. Bei -78 °C und Überschuss an *n*-Butyllithium wird das Dibromid **90** nur einmal metalliert und man erhält **92**. Im ¹H NMR-Spektrum erkennt man diesen Sachverhalt sehr deutlich, da diese Verbindung im Gegensatz zu **90** und **91** unsymmetrisch ist, was zu einer größeren Anzahl an Signalen im Spektrum führt. Bei Zugabe von einem großen Überschuss an metallorganischem Reagenz und durch Erhitzen lassen sich beide Bromide vollständig lithieren und mit guten Ausbeuten (90 bzw. 65 %) in die entsprechenden Tetraene **89** und **91** überführen.

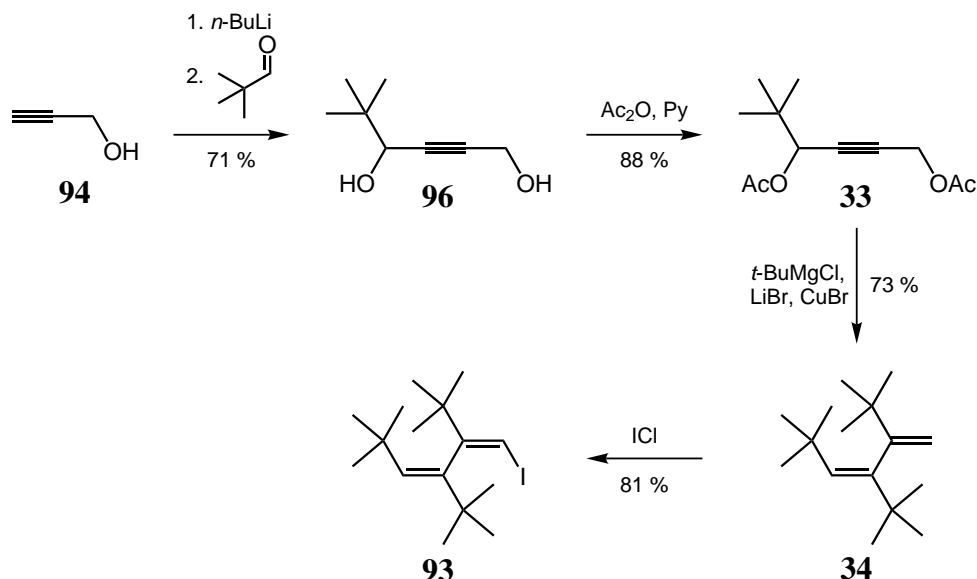
Für beide Tetraene, **89** und **91**, war es möglich, durch Röntgenstrukturanalysen die gewünschten Informationen über deren Struktur zu erhalten. Durch sehr langsame Kristallisation in Ethanol konnten geeignete Kristalle erhalten werden. Beim Vergleich der Strukturdaten von **55**, **89** und **91** wird deutlich, dass die terminalen *tert*-Butylgruppen lediglich einen geringen Einfluß auf die räumliche Struktur haben. Die Kristallstrukturen werden ausführlich in Kapitel 3.3 auf S. 49 behandelt.

2.2 Synthese von Tetraenen mit zwei chiralen Achsen

2.2.1 4,5,8,9-Tetra-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen (57)

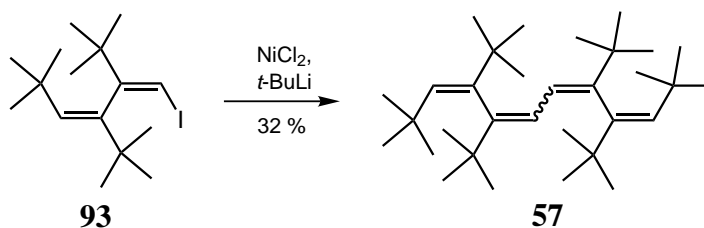
Eine Möglichkeit zur Synthese von Tetraenen mit zwei chiralen Achsen stellt die Homokupplung von zwei Dienbausteinen mit jeweils einer chiralen Achse dar.

Als Dienbaustein bietet sich Verbindung **93** an, die literaturbekannt ist und mit guten Ausbeuten synthetisiert werden kann.^[26]

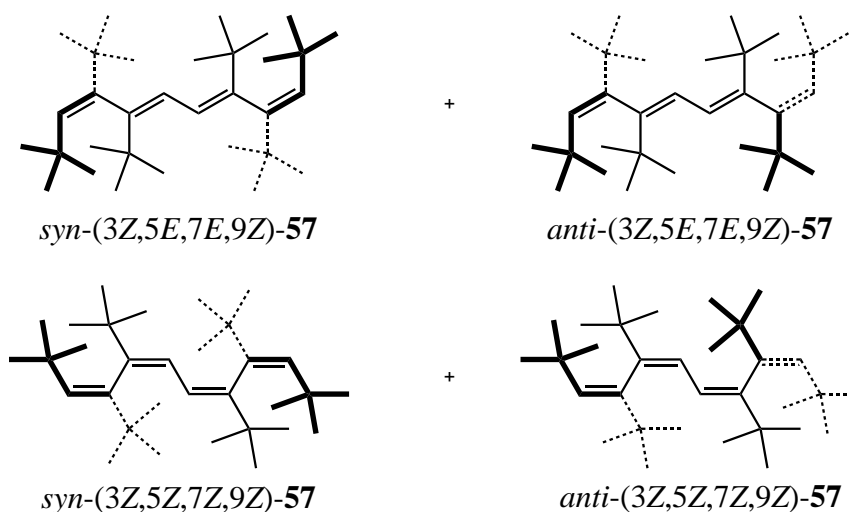


Die Synthese des propargylischen Diols **96** wurde leicht modifiziert. Auf das Schützen der OH-Gruppe des Propargylalkohols (**94**) als THP-Ether, wie in der Literatur beschrieben,^[26] wurde verzichtet. Stattdessen führt die zweifache Deprotonierung von **94** nach der Reaktion mit Pivalinaldehyd (**95**) direkt zu **96**. Nach Acetylierung erhält man mit der “Cuprat-Methode” das Dien **34**. Die Umsetzung von **34** mit ICl ergibt das Iodid **93**. Diese Reaktion verläuft analog zur Bromierung von **34**, die in Kapitel 5.1, S. 71 ausführlich behandelt wird.

Für eine erfolgreiche Homokupplung von **93** ist eine vollständige Metallierung des Iodids Voraussetzung. Dies wurde in einem Vorversuch überprüft, indem man nach der Metallierung mit Wasser versetzt. Falls die Metallierung vollständig war, erhält man ausschließlich **34**. Bei Metallierungsversuchen durch Metall-Halogen-austausch mit *tert*-Butyllithium oder direkte Metallierung mit Lithium bleiben jedoch größere Mengen an nicht metalliertem **93** zurück. Dies führt bei Kupplungsreaktionen natürlich zu schlechten Ausbeuten.



In Probeansätzen, hat sich herausgestellt, dass eine gleichzeitige Durchführung von Metallierung durch Metall-Halogen austausch mit *tert*-Butyllithium und Kupplung mit NiCl₂ die besten Ergebnisse liefert. Unter Standardbedingungen^[50] werden beide Reaktionsschritte getrennt durchgeführt, um mögliche Nebenprodukte zu vermeiden.



Bei der Kupplung erhält man eine Mischung aus zwei Substanzen, welche bisher nicht einmal gaschromatographisch getrennt werden konnten. Lediglich in den ¹H und ¹³C NMR-Spektren kann man erkennen, dass es sich um zwei Substanzen handelt, die etwa im Verhältnis 1:1 entstanden sind.

Die Strukturen der beiden Kupplungsprodukte konnte bisher noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Sowohl dem ¹H als auch dem ¹³C NMR-Spektrum ist aus der Anzahl der Signale zu entnehmen, dass es sich bei beiden Verbindungen um symmetrische Moleküle handelt. Die terminalen Doppelbindungen beider Substanzen haben aufgrund eines Kreuzpeaks im NOESY-Spektrum (siehe Anhang) zwischen 3/10-H und den Protonen der *tert*-Butylgruppen 14/20-H

Z-Konfiguration. Somit kommen für die Konfiguration der Doppelbindungen nur die (3Z,5E,7E,9Z)- oder die (3Z,5Z,7Z,9Z)-Konfiguration in Betracht. Eine Zuordnung der Konfiguration der restlichen Doppelbindungen mit Hilfe des NOESY-Experiments war, wegen der Symmetrie des Moleküls, nicht möglich.

	<i>syn</i>	<i>anti</i>
(3Z,5E,7E,9Z)- 57	-316	-307
(3Z,5Z,7Z,9Z)- 57	-323	-330

Tabelle 5: Bildungsenthalpien in kJ/mol, berechnet mit der PM3-Methode²

Semiempirische Berechnungen mit der PM3-Methode ergeben, dass die beiden Diastereomeren des (3Z,5Z,7Z,9Z)-Isomeren thermodynamisch am stabilsten sind. Die Ergebnisse der durchgeführten Berechnungen sind in Tabelle 5 aufgelistet. Außerdem liegen die Signale beider Verbindungen in den NMR-Spektren ziemlich nahe beieinander, was ebenfalls auf das Vorliegen eines Diastereomengemisches hindeutet.

Okamoto und Mitarbeiter haben das Gemisch beider Substanzen von **57** an einer HPLC-Säule mit chiralem Selektor getrennt und von beiden Fraktionen ein CD-Spektrum aufgenommen (Kapitel 2.4). Die CD-Spektren zeigen, dass es sich bei beiden Fraktionen um Enantiomere handelt, wobei die 2. Fraktion durch eine weitere Substanz verunreinigt ist, da sie eine größere Fläche im HPLC-Chromatogramm aufweist. Als chirale Verbindungen kommen nur *syn*-(3Z,5Z,7Z,9Z)-**57** oder *syn*-(3Z,5E,7E,9Z)-**57** in Frage. Bei der zweiten Substanz handelt es sich um das achirale *anti*-Diastereomer, da die spektroskopischen Daten eine Verunreinigung durch andere Substanzen oder eine Verbindung mit isomerisierten Doppelbindungen ausschließen.

Berechnungen, NMR-, CD-Spektren und das HPLC-Chromatogramm deuten also auf eine Mischung von *syn*- und *anti*-Diastereomeren hin. Den Berechnungen

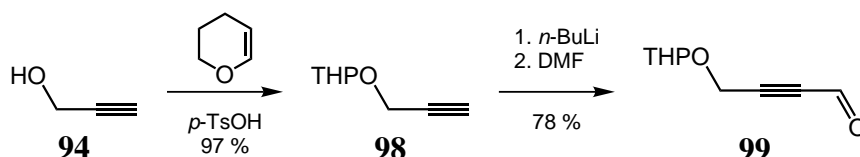
zufolge handelt es sich um eine Mischung aus *syn*- und *anti*-(3*Z*,5*Z*,7*Z*,9*Z*)-**57**.

2.2.2 (4*Z*,6*Z*)-4,7-Di-*tert*-butyl-2,2,9,9-tetramethyl-3,8-dimethylen-deca-4,6-dien (**58**)

Über das Tetraen **57** konnten nur wenige Informationen gesammelt werden. Die Auftrennung des Diastereomerengemisches war bisher ohne Erfolg, weshalb die Struktur der Verbindung nicht exakt bekannt ist. Außerdem erwies sich die Verbindung als chemisch inert. Aus diesem Grund wurde ein weiteres Tetraen mit zwei chiralen Achsen synthetisiert.

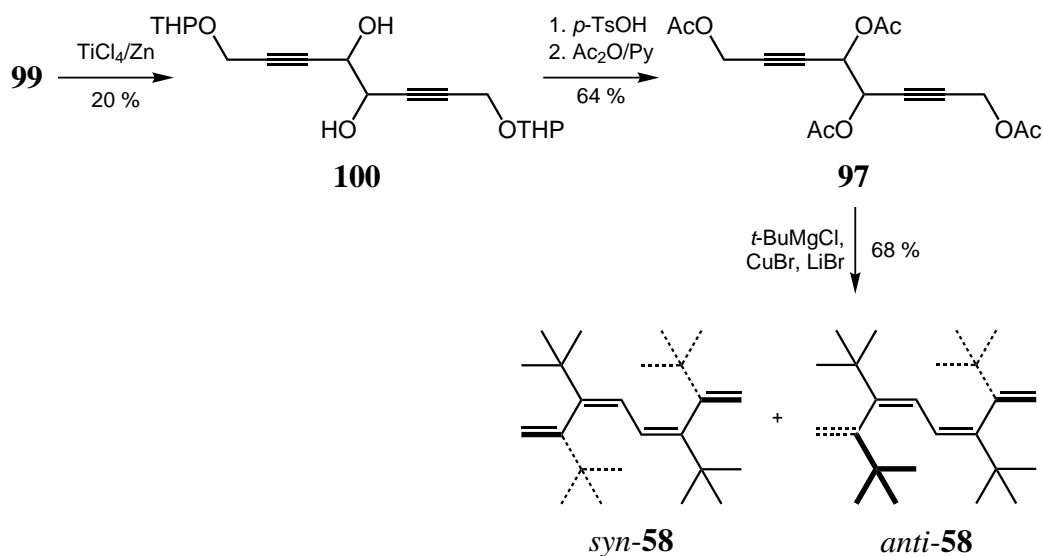
Die Synthese über eine Kupplungsreaktion hat im Falle von **57** Probleme bereitet und schlechte Ausbeuten ergeben. Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Tetraenen mit zwei chiralen Achsen bietet die Cuprat-Methode.

Um zwei chirale Achsen im Molekül zu erhalten, müssen vier *tert*-Butylgruppen in das Molekül eingeführt werden. Dafür benötigt man Verbindung **97**, welche die erforderlichen vier Acetoxygruppen und die beiden Dreifachbindungen enthält.



Die ersten Schritte der Synthese bis zum Aldehyd **99** sind bereits in der Literatur beschrieben.^{[88] [89]} Diesen erhält man aus Propargylalkohol **94** durch Schützen der OH-Gruppe als THP-Ether (**98**) und anschließender Formylierung mit *n*-Butyllithium und DMF.

²Software: Gamess



100 kann durch Pinakolisierung des Aldehyds **99** erhalten werden. Das Gelingen der Reaktion wird im IR-Spektrum am Verschwinden der Ketobande zugunsten der OH-Bande des Produktes deutlich. Bei dieser Reaktion erhöht sich die Anzahl der stereogenen Zentren von einem auf vier³. Das Reaktionsprodukt liegt als Diastereomerengemisch vor, was man an der Anzahl der Signale in den NMR-Spektren erkennt.

Die zur Einführung der vier *tert*-Butylgruppen benötigte Verbindung **97** kann durch Abspaltung der THP-Ethergruppen und Acetylierung dargestellt werden. Beide Reaktionen konnten direkt nacheinander, ohne Aufarbeitung, durchgeführt werden. Im IR-Spektrum verschwindet die OH-Bande wieder und im ^1H -NMR Spektrum fehlen die Multipletts der THP-Ethergruppe. Außerdem treten in den Spektren die charakteristischen Signale der Acetoxygruppen auf (IR: $\nu = 1748\text{ cm}^{-1}$, ^{13}C NMR: 170 ppm). Bei dieser Reaktion verringert man die Anzahl der stereogenen Zentren von vier auf zwei. **97** liegt wieder als Diastereomerengemisch vor, was auch die Ursache für das Auftreten zusätzlicher Signale in den NMR-Spektren ist (siehe Versuchsteil).

Nach der Umsetzung des Tetraacetats **97** erhält man eine Mischung aus zwei Diastereomeren im Verhältnis 7:3. Beide Diastereomere konnten bisher nicht ge-

³Die THP-Gruppe enthält jeweils ein asymmetrisches C-Atom

trennt werden, selbst eine gaschromatographische Trennung war nicht erfolgreich.

Anhand der NMR-Spektren weiß man, dass es sich um ein symmetrisches Molekül handeln muß. Die Doppelbindungen des Dienfragments müssen somit entweder (4*Z*,6*Z*)- oder (4*E*,6*E*)-Konfiguration besitzen. Durch die Symmetrie des Moleküls ist es nicht möglich, mit Hilfe des NOESY-Spektrums die Konfiguration der Doppelbindungen festzulegen.

Die Struktur beider Diastereomeren kann nur indirekt bewiesen werden. Hydrierung des Diastereomerengemisches (siehe Kapitel 5.3.3, S. 101) ergab ebenfalls ein Gemisch von Diastereomeren, bei denen die terminalen Doppelbindungen hydriert waren. Dieses Gemisch konnte präparativ an einer, mit Silbernitrat imprägnierten, Kieselgelsäule getrennt werden. Für beide Diastereomere konnte die Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse gesichert werden, wodurch auch die Struktur des Eduktes gesichert ist.

3 Strukturen der Tetraene

3.1 Strukturinformationen aus UV-Spektren

Die UV-Spektroskopie bietet bei den dargestellten Tetraenen die Möglichkeit, ein planares Molekül mit vollständig konjugierten Doppelbindungen von einem nicht planaren Molekül mit nicht konjugierten Doppelbindungen zu unterscheiden. Je größer die Zahl der konjugierten Doppelbindungen ist, desto weiter wird das Absorptionsmaximum der Verbindung bathochrom verschoben. Falls bei den Tetraenen die π -Systeme nicht vollständig konjugiert sind, so müssen die Absorptionsmaxima im Bereich von Dienen mit vergleichbarem Substitutionsmuster liegen.


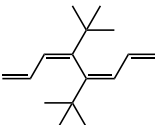
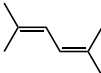
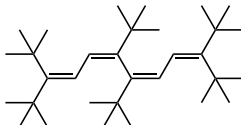
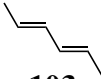
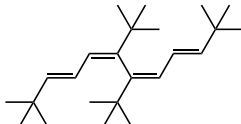
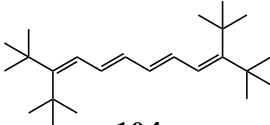
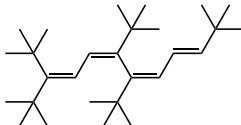
Verbindung	λ_{\max} [nm]	Verbindung	λ_{\max} [nm]
 101	234 ⁴	 51	228 ⁵
 102	242 ⁴	 (5Z,7Z)-55	246 ⁶
 103	226 ⁴	 91	232 ⁶
 104	324 ⁶	 89	238 ⁶

Tabelle 6: UV-Absorptionsmaxima der Tetraene mit einer chiralen Achse im Vergleich zu konjugierten Dienen und Tetraenen

⁴Cyclohexan

⁵Hexan

⁶Acetonitril

Als Vergleichssubstanzen dienen **101**^[51] für **51**, **102**^[52] für (5Z,7Z)-**55** und **103**^[52] für **91**. Als Beispiel für ein konjugiertes Tetraen soll **104**^[17] dienen. Für diesen Kohlenwasserstoff wurde seine planare Struktur durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen.^[17]

Tabelle 6 kann man entnehmen, dass die Absorptionsmaxima aller Tetraene denen von Dienen ähnlich sind und bei kleinerer Wellenlänge liegen als das Absorptionsmaximum des konjugierten Tetraens **104**. Dies zeigt, dass man die Verbindungen als zwei nicht konjugierte Dieneinheiten beschreiben kann.

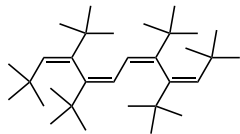
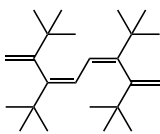
Verbindung	λ_{\max} [nm]	Verbindung	λ_{\max} [nm]
 57	266 ⁵	 58	260 ⁶

Tabelle 7: UV-Absorptionsmaxima der Tetraene mit 2 chiralen Achsen

Die Tetraene **57** und **58** besitzen drei zueinander orthogonale π -Systeme. Das mittlere π -System sollte bei Orthogonalität eine ähnliche UV-Absorption wie das substituierte Butadien **102** besitzen. In Tabelle 6 und 7 sind die Absorptionsmaxima aufgelistet. Durch den Vergleich der Werte ergibt sich auch bei diesen Tetraenen eine fehlende Konjugation.

3.2 Strukturberechnungen

Für das Tetraen **51** konnte die Struktur nicht mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden, da es sich um eine ölige Verbindung handelt. Wie bereits am UV-Spektrum gezeigt, lassen sich aber trotzdem einige Aussagen über die Struktur von **51** machen. Dies ist auch Voraussetzung für die Zuordnung der absoluten

⁵Hexan

⁶Acetonitril

Konfiguration im Kapitel 4.2.

Eine andere Möglichkeit, Informationen über die Struktur einer Verbindung zu bekommen liegt in deren Berechnung. Bei großen Molekülen und vor allem bei Verwendung von ab initio Methoden sind die Anforderung an die Computerhardware sehr groß. Mit der schnellen Leistungssteigerung bei der Computerhardware ist diese Methode aber immer universeller einsetzbar. Bei Verwendung von rechnerischen Methoden ist es erforderlich zu überprüfen, ob das verwendete Rechenverfahren auch in der Lage ist die Strukturen für die gefragte Verbindungsklasse einigermaßen genau zu berechnen.

Methode	Bindungslänge	Bindungswinkel	Diederwinkel
PM3	0.013 Å (0.9 %)	1.4° (1.2 %)	6.7° (40.2 %)
HF/6-31G*	0.008 Å (0.5 %)	0.9° (0.8 %)	3.2° (3.1 %)
B3LYP/6-31G*[77]	0.010 Å (0.6 %)	0.7° (0.7 %)	8.0° (6.4 %)

Tabelle 8: Mittlere Abweichungen der berechneten Strukturen von den Kristallstrukturen. Bei der PM3-Methode wurden die Abweichungen aus 9 Strukturvergleichen, bei der HF- und B3LYP-Methode lediglich aus 1 Strukturvergleich ermittelt.

Die Zulässigkeit von von PM3 und Hartree-Fock (Basissatz: 6-31 G*) Berechnungen zur “Vorhersage” von Strukturen wurde verifiziert, indem für mehrere der hier dargestellten Verbindungen die vorhandenen Daten aus Kristallstruktur und Berechnungen verglichen wurden. Die Ergebnisse sind im Anhang aufgeführt. Die mittleren Abweichungen bei Bindungslängen, Bindungswinkeln und Diederwinkeln sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Für Diederwinkel zwischen dem Kohlenstoffatom einer CH₃-Gruppe, die zu einer *tert*-Butylgruppe gehört, und anderen Atomen treten im allgemeinen sehr große Abweichungen von den Werten der Röntgenstrukturanalyse auf. Dies deutet jedoch nicht auf eine fehlerhafte Berechnung hin, da die *tert*-Butylgruppen

bei Raumtemperatur rotieren. Aus diesem Grund wurden lediglich wenige Diederwinkel, welche die Geometrie des Moleküls definieren und nicht variieren, als Vergleich zwischen Röntgenstruktur und berechneter Struktur ausgewählt. Falls es sich bei Röntgenstruktur und berechneter Struktur um zwei unterschiedliche Enantiomere handelt, unterscheiden sich die entsprechenden Diederwinkel lediglich im Vorzeichen.

Die mittleren Abweichungen der Bindungslängen mit 0.008 Å bis 0.013 Å und der Bindungswinkel mit 0.7° bis 1.4° liegen in einem akzeptablen Bereich. Zur qualitativen Vorhersage von Strukturen, der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Molekülen, sind demnach alle in Tabelle 8 aufgelisteten Methoden verwendbar. Die Genauigkeit der weniger rechenzeitintensiven, semiempirischen PM3-Berechnungen ist für die meisten Zwecke ausreichend.

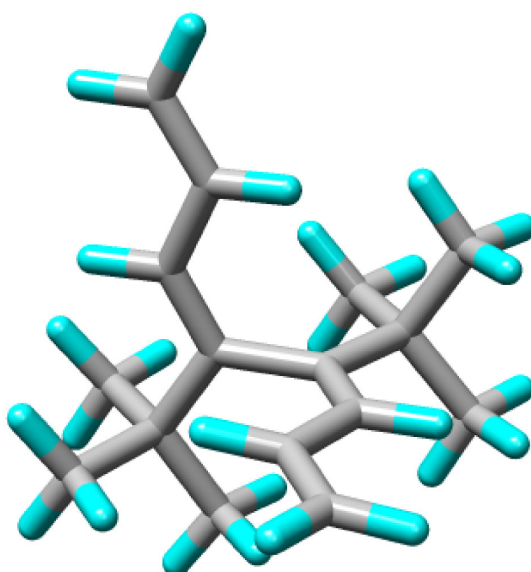


Abbildung 4: HF/6-31G* optimierte Struktur für **51**

Die HF/6-31G* optimierte Struktur⁷ für das Tetraen **51** ist in Abbildung 4 dargestellt. Bereits in der Abbildung kann man erkennen, dass beide π -Systeme

⁷Software: Gamess

jenseits der zentralen Einfachbindung ungefähr senkrecht zueinander stehen. Sie schließen einen Winkel von 86° ein. Mit 1.514 \AA ist die zentrale $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ -Einfachbindung gegenüber den anderen $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ -Einfachbindungen mit 1.468 \AA deutlich gedehnt. Die Bindungslänge ist schon beinahe mit der einer $\text{sp}^3\text{-sp}^3$ -Einfachbindung zu vergleichen. Dies weist darauf hin, dass die Konjugation der Doppelbindungen an der zentralen Einfachbindung unterbrochen wird.

Für die beiden Tetraene **57** und **58**, mit zwei chiralen Achsen, war es ebenso nicht möglich, eine Kristallstruktur zu erhalten. Durch das Vorhandensein von zwei chiralen Achsen gibt es für beide Tetraene zwei Diastereomere. Für beide Diastereomere wurde die Struktur semiempirisch berechnet⁸ (Abbildungen 5 und 6). Für **58** stehen zusätzlich noch die Röntgenstrukturdaten eines Bromierungs- und Hydrierungsproduktes zur Verfügung, welche zumindest teilweise mit dem Edukt identisch sind und in Kapitel 5 näher besprochen werden. Bei **57** wurde die Berechnung für die vermutete all-Z-Konfiguration der Doppelbindungen durchgeführt.

	<i>syn-57</i> <i>anti-57</i>			<i>syn-58</i> <i>anti-58</i>	
C3-C4-C5-C6	-90.5°	-87.2°	C5-C4-C3-C13	-100.3°	-99.4°
C7-C8-C9-C10	-88.8	91.0	C6-C7-C8-C22	-102.6°	99.3°

Tabelle 9: Diederwinkel zur Verdeutlichung der Strukturen von **57** und **58**

Die beiden Diederwinkel, welchen die terminalen Doppelbindungen mit dem Dienteil des Moleküls einschließen sind für alle Verbindungen in Tabelle 9 aufgelistet. Bei der Berechnung hat das Programm nicht in jedem Fall die Symmetrie des Moleküls korrekt erkannt. Aus diesem Grund kann es vorkommen, daß sich die beiden Werte geringfügig unterscheiden. Alle Werte liegen jedoch nahe bei 90° , was die Beschreibung der Moleküle als drei senkrecht zueinander stehende π -Systeme rechtfertigt.

⁸Software: Gamess

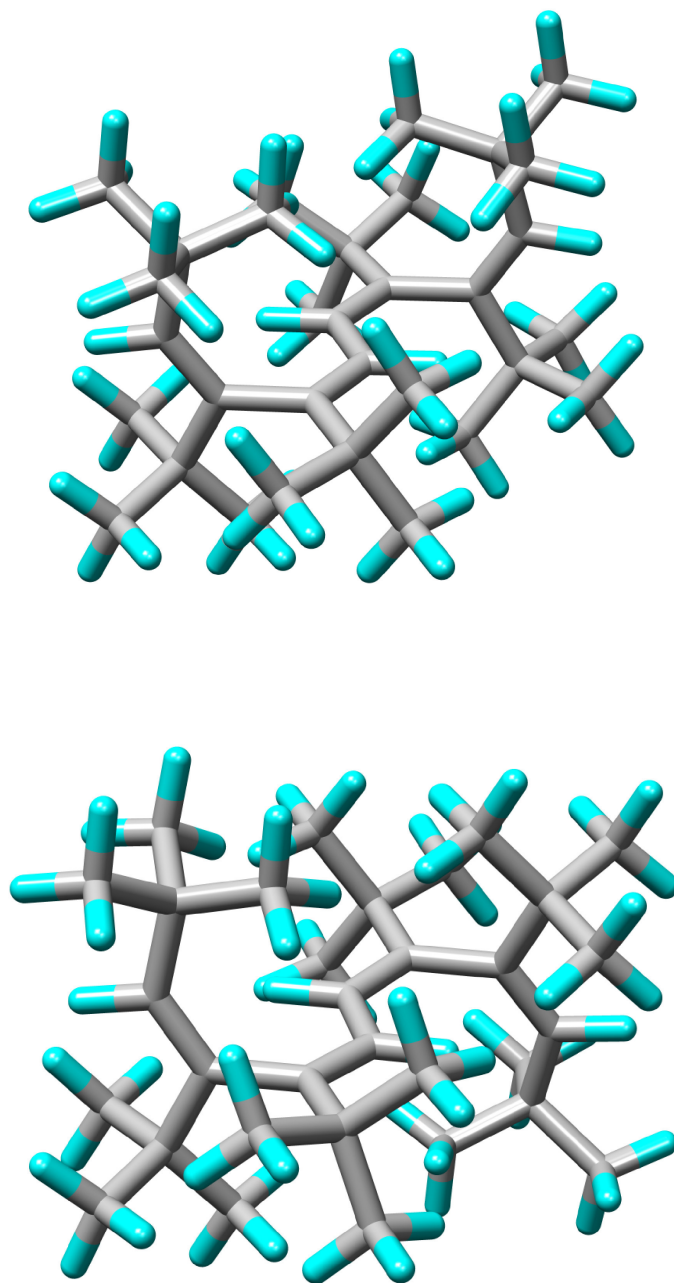


Abbildung 5: PM3 optimierte Struktur für *syn*-(3Z,5Z,7Z,9Z)-**57** (oben) und *anti*-(3Z,5Z,7Z,9Z)-**57** (unten)

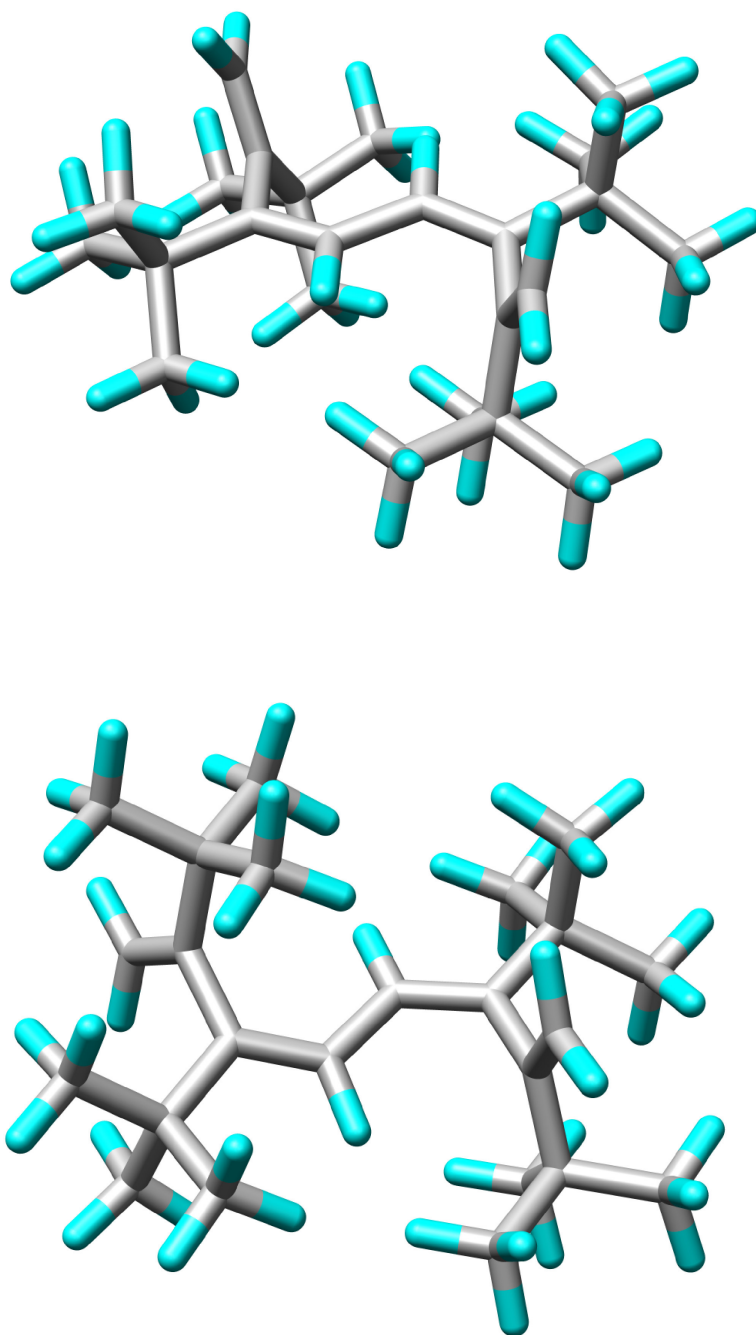


Abbildung 6: PM3 optimierte Struktur für *syn*-58 (oben) und *anti*-58 (unten)

Bei **57** und **58** existieren zwei $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ -Einfachbindungen, die der zentralen $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ -Einfachbindung der Tetraene mit einer chiralen Achse entsprechen. Mit einer Länge zwischen 1.47 Å und 1.48 Å sind diese Bindungen zwar etwas aufgeweitet, aber sämtliche Röntgenstrukturen weisen für die entsprechende Bindung eine größere Länge auf. PM3-Berechnungen (siehe Anhang) für andere Moleküle ergeben ebenfalls eine zu geringe Bindungslänge. Die Länge der zentralen $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ -Einfachbindung und der bei den Tetraenen mit zwei chiralen Achsen entsprechenden Bindungen werden also durch die PM3-Methode nicht exakt wiedergegeben.

3.3 Kristallstrukturen

Für die Tetraene mit einer chiralen Achse **55**, **89** und **91** konnten die Kristallstrukturen erhalten werden. Die Strukturen sind analog zu der berechneten Struktur des Tetraens **51**, welches im Gegensatz zu **55**, **89** und **91** keine terminalen *tert*-Butylgruppen besitzt.

Bei (5*Z*,7*Z*)-**55**, **89** und **91** stehen die beiden π -Systeme jenseits der zentralen Einfachbindung C6-C7 ebenfalls senkrecht zueinander, was in den Abbildungen **7**, **8** und **9** gut ersichtlich ist. Der Diederwinkel zwischen beiden π -Systemen C5-C6-C7-C8 beträgt 79° für **55**, 77° für **89** und 92° für **91**. Dieser Diederwinkel vergrößert sich also für die Tetraene mit einer geringeren Anzahl an terminalen *tert*-Butylgruppen um ca. 10°.

Zusätzlich zur Nichtplanarität, liegen die Doppelbindungen C3-C4 und C5-C6 beziehungsweise C7-C8 und C9-C10 nicht mehr exakt in einer Ebene. Dies kann man an den Diederwinkeln C3-C4-C5-C6 und C7-C8-C9-C10 erkennen, welche in Tabelle **10** aufgelistet sind.

Wie bei der berechneten Struktur von **51**, ist die zentrale Einfachbindung C6-C7 mit 1.503 Å für (5*Z*,7*Z*)-**55**, 1.496 Å für **89** und 1.511 Å für **91** aufgeweitet.

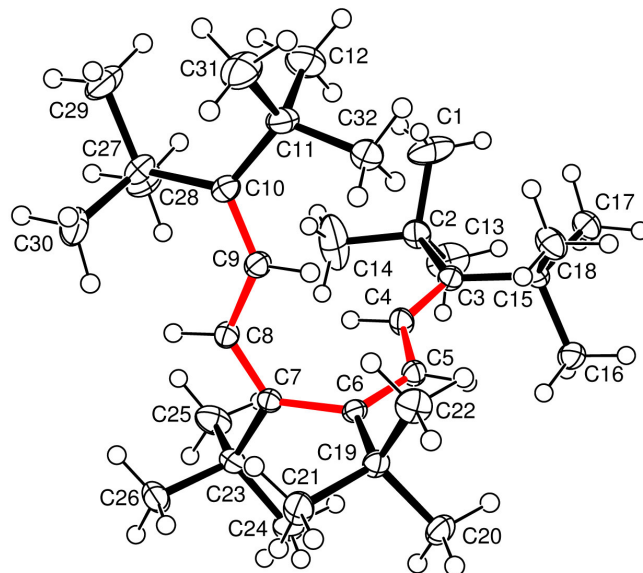


Abbildung 7: Kristallstruktur von (5Z,7Z)-2,2,11,11-Tetramethyl-3,6,7,10-*tert*-butyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen ((5Z,7Z)-**55**)

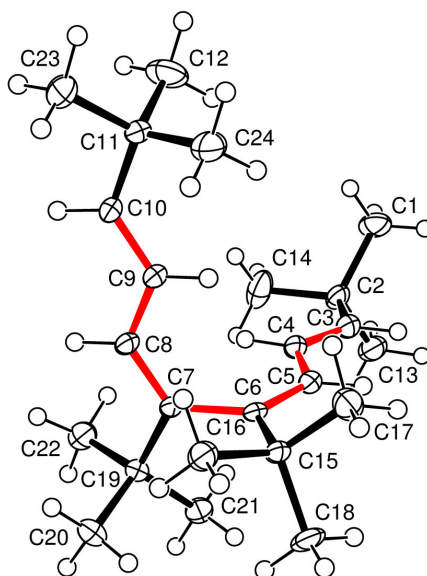


Abbildung 8: Kristallstruktur von (5Z,7Z)-6,7-Di-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7,9-tetra-en (**91**)

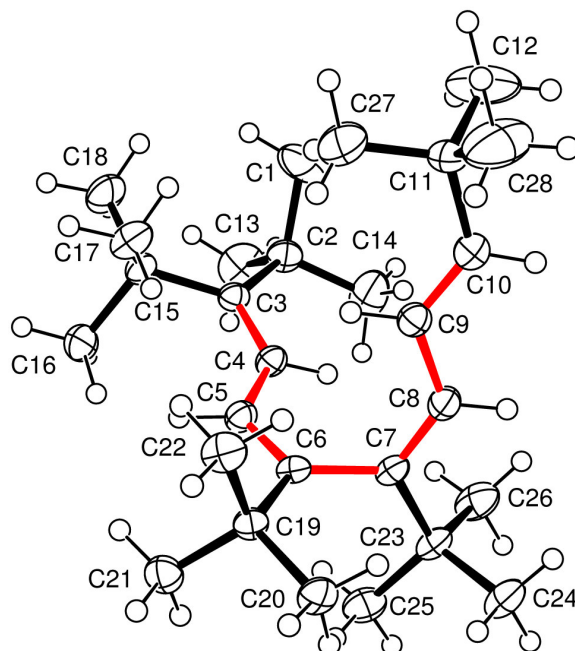


Abbildung 9: Kristallstruktur von (5Z,7Z)-3,6,7-Tri-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen (**89**)

Verbindung	C3-C4-C5-C6	C7-C8-C9-C10
55	173.5°	169.5°
89	163.9°	177.6°
91	174.3°	177.9°

Tabelle 10: Geringe Abweichungen von der Planarität in den Dienteilen, ersichtlich an den aufgelisteten Diederwinkeln

4 Enantiomerentrennung und chiroptische Eigenschaften

Bei den zuvor beschriebenen Synthesen der Tetraene erhielt man jeweils Racemate, da keine stereoselektiven Synthesemethoden verwendet wurden. Die meisten der dargestellten Verbindungen konnten analytisch, und zwei der Verbindungen sogar präparativ in die Enantiomere getrennt werden.

Prof. Dr. W. A. König und Mitarbeitern gelang die analytische Auftrennung der Racemate von **89** und **91** an einem Gaschromatographen mit einer derivatisierten Cyclodextrinphase (Abbildung 10). Außerdem konnte durch die GC-Messungen festgestellt werden, daß beide Verbindungen bis 150 °C konfigurationsstabil sind.

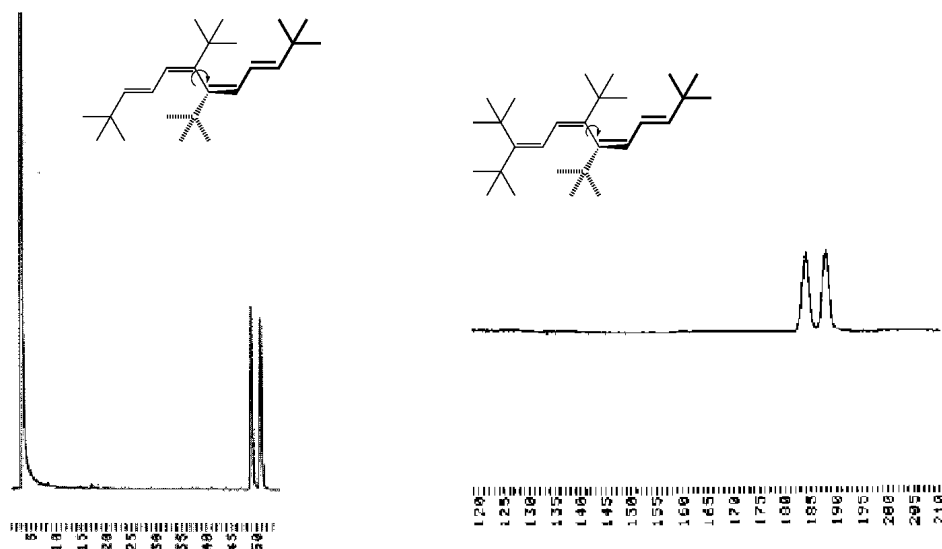


Abbildung 10: Gaschromatographische Trennung von **89** (rechts) und **91** (links) mit 6-O-TBDMS-2,3-di-O-methyl- β -cyclodextrin als chiralen Selektor

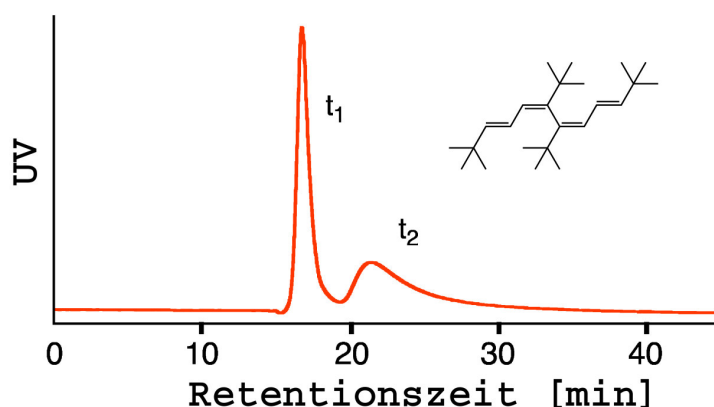


Abbildung 11: Trennung von **91** an Chiralpak OT(+): Lösungsmittel: Ethanol, Durchflussgeschwindigkeit: 0.2 mL/min, Temperatur: 0 °C

51 konnte im Arbeitskreis von Prof. König⁹ sogar präparativ an einem GC mit einer derivatisierten Cyclodextrinphase in die Enantiomere getrennt werden. Der spezifische Drehwert ist mit $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 284^\circ$ relativ groß.

Die Retentionszeiten von **89** und **91** lagen für eine präparative gaschromatographische Trennung der Enantiomere zu dicht beieinander. Aus diesem Grund wurde eine Trennung mittels HPLC versucht, wobei zuerst Cellulose-tris-(3,5-dimethylphenylcarbamate) als chiraler Selektor¹⁰ verwendet wurde. Das chirale Säulenmaterial ist für die Aufspaltung einer sehr großen Anzahl von Racematen geeignet.^{[53][54]} Zu den erfolgreich aufgetrennten Racematen zählen auch Kohlenwasserstoffe und Verbindungen mit axialer Chiralität. Bei Verwendung sämtlicher für die HPLC-Säule geeigneter Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische konnte jedoch keine Trennung erreicht werden.

Okamoto und Mitarbeitern gelang es, **57** und **91** mittels HPLC in die Enantiomere zu trennen (Abbildung 11 und 12). Als chiraler Selektor diente (+)-Poly(triphenylmethacrylat)¹¹. Dieses helical chirale Polymer hat sich schon bei der Aufspaltung von über 200 Racematen bewährt.^{[54][55]} Zu den getrennten Race-

⁹Die präparative Trennung wurde durchgeführt von Stephan H. von Reuß

¹⁰HPLC-Säule: Chiracel OD-H

¹¹HPLC-Säule: Chiralpak OT(+)

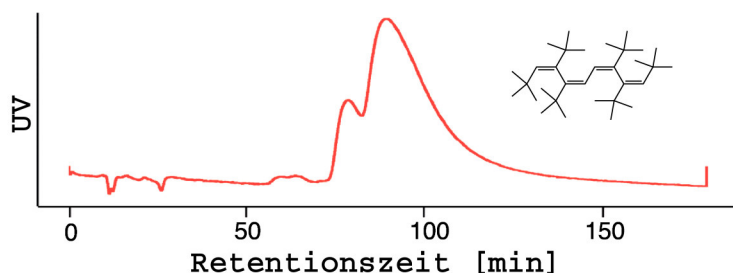


Abbildung 12: Trennung von **57** an Chiralpak OT (+): Lösungsmittel: Ethanol/Wasser (85/15), Durchflussgeschwindigkeit: 0.15 mL/min, Temperatur: 5 °C

maten zählen auch Kohlenwasserstoffe und Verbindungen mit axialer Chiralität.

Im HPLC-Chromatogramm von **57** fällt die unterschiedlich große Fläche unter den Signalen der Enantiomeren auf. Dies liegt daran, dass ein Gemisch aus *syn*-**57** und *anti*-**57** auf die HPLC-Säule gegeben wurde. Das *anti*-Diastereomer enthält ein Inversionszentrum, wodurch es achiral ist. Das *anti*-Diastereomer und ein Enantiomer des *syn*-Diastereomers besitzen dieselbe Retentionszeit, was zu den verschiedenen großen Flächen führt.

Tetraen **91** konnte unter den von Okamoto optimierten Bedingungen in präparativem Maßstab getrennt werden. Es wurden 3 mg der ersten Fraktion und 1 mg der zweiten Fraktion erhalten. Beide Fraktionen sind mittels HPLC auf ihre Reinheit überprüft worden, wobei der Enantiomerenüberschuß *ee* ermittelt wurde.

$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} = A(R) - A(S), \text{ für } [R] > [S]^{[12]}$$

[R], [S]: Konzentration des *R*- bzw. *S*-Enantiomers

A(R), A(S): Fläche des *R*- bzw. *S*-Enantiomers im HPLC-Chromatogramm

Der Enantiomerenüberschuß der ersten Fraktion (*S*-(+)-**91**) ist größer als 99 %. Die zweite Fraktion (*R*-(-)-**91**) enthält noch geringe Mengen der ersten Fraktion, was man in Abbildung 13 erkennen kann. Mit 95 % liegt der Enantiomerenüberschuß in einem akzeptablen Bereich. Der spezifische Drehwert der 1. Fraktion ist erheblich kleiner als bei **51**, beträgt aber immer noch $[\alpha]_D^{20} = +130^\circ$.

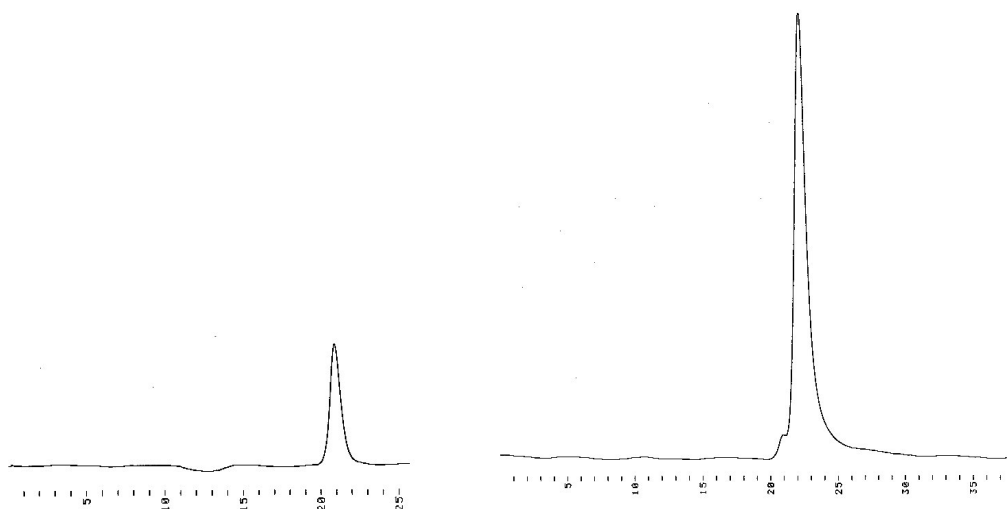


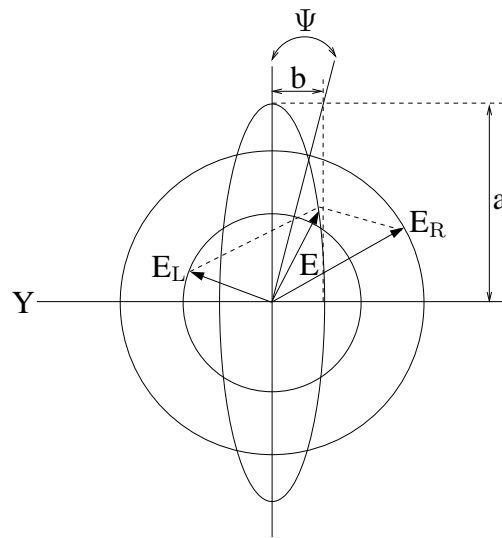
Abbildung 13: Bestimmung des Enantiomerenüberschusses; links: 1. Fraktion (*S*-(+)-**91**), rechts: 2. Fraktion (*R*-(-)-**91**)

4.1 Circular dichroismus

Circular dichroismus (CD) ist eine Folge der unterschiedlichen Absorption von links und rechts circular polarisiertem Licht in einem chiralen Medium. Er ist definiert als die Differenz der molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten für links und rechts circular polarisiertes Licht:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R^{[56]}$$

Eine unterschiedliche Absorption von links und rechts circular polarisiertem Licht, führt zu unterschiedlichen Intensitäten der rechts und links circular polarisierten Komponenten. Aus dem ursprünglich circular polarisierten Licht wird elliptisch polarisiertes Licht. Die Absorption und Brechung von circular polarisiertem Licht durch optisch aktive Moleküle wird als Cotton-Effekt bezeichnet.^[57]



Die Elliptizität Ψ ist definiert als $\tan \Psi = b/a$. Oft werden auch die spezifische Elliptizität $[\Psi]$ oder die molare Elliptizität $[\Theta]$ verwendet, welche wie folgt definiert sind:^[12]

$$[\Psi] = \frac{\Psi}{c \cdot l}$$

$$[\Theta] = \frac{[\Psi] \cdot M}{100}$$

l: Küvettenlänge in dm, c: Konzentration in g/mL, M: Molekulargewicht

Zwischen der molaren Elliptizität und der Differenz der molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten für rechts und links circular polarisiertes Licht gilt folgender Zusammenhang:

$$[\Theta] = 3298.2 * \Delta\epsilon^{[12]}$$

Sehr häufig werden lediglich die Werte von Ψ angegeben, weshalb folgender Zusammenhang zwischen $\Delta\epsilon$ und Ψ nützlich ist:

$$\Psi = \frac{3298.2 * c * l * \Delta\epsilon}{M} = k * \Delta\epsilon$$

k: Proportionalitätsfaktor

Die Elliptizität Ψ und $\Delta\epsilon$ sind proportional zueinander und besitzen stets das selbe Vorzeichen.

CD tritt gewöhnlich innerhalb von Absorptionsbanden im UV/Vis-Bereich auf, aber nur bei chiralen, nicht racemischen Molekülen. Das Auftreten von Circular dichroismus ist also ein Beweis für die Chiralität eines Moleküles.

Die Absorption von Licht führt zum Übergang von einem Elektron in ein energetisch höher liegendes Orbital, was mit einer Ladungsverschiebung verbunden ist und somit zu einem elektischen Dipol $\vec{\mu}$ führt.

Für das Zustandekommen von CD muss die Elektronenanregung sowohl mit einem Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ als auch mit einer Ladungsrotation verbunden sein. Nach dem Biot-Savartschen Gesetz führt das zu einem Magnetfeld und dadurch zu einem magnetischen Übergangsmoment \vec{m} .

Analog zur UV-Spektroskopie, gibt es auch bei der CD-Spektroskopie eine integrale Absorption:

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\Delta\epsilon(\lambda)}{\lambda} d\lambda \quad [56]$$

Multipliziert man die integrale Absorption, die der Fläche unter einer CD-Bande entspricht, mit einem Faktor, so erhält man die Rotationsstärke R:

$$R = \mu * m * \cos(\vec{\mu}, \vec{m}) = \frac{3hc \cdot 10^3 \ln 10}{32\pi^3 N_A} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\Delta\epsilon(\lambda)}{\lambda} d\lambda \quad [56]$$

h: Plancksche Konstante, N_A : Avogadrosche Konstante, c: Lichtgeschwindigkeit, λ : Wellenlänge

Das Vorzeichen des CD-Signals wird, wie dieser Ausdruck zeigt, durch den Winkel zwischen elektrischem Übergangsmoment $\vec{\mu}$ und magnetischem Übergangsmoment \vec{m} bestimmt.

4.2 Zuordnung von absoluten Konfigurationen

Die absolute Konfiguration kann bei vielen Molekülen, wie bei den Tetraenen **51** und **91**, direkt aus den CD-Spektren des entsprechenden Enantiomers ermittelt

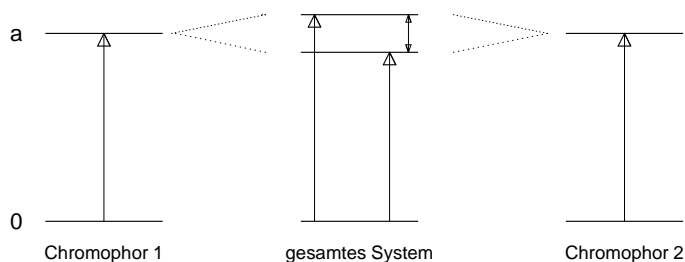


Abbildung 14: Anregung zweier eng benachbarter Chromophoren: Der angeregte Zustand a ist aufgespalten in zwei Energieniveaus

werden. Zu diesem Zweck kann man eine bewährte, nicht empirische Methode verwenden, die Exciton Chiralitätsmethode. [58] Diese Methode ist für Organische Chemiker einfach anzuwenden, basiert aber auf fundierten physikalischen Grundlagen.

Für die Anwendung der Exciton Chiralitätsmethode zur Zuordnung der absoluten Konfiguration auf der Grundlage von CD-Spektren müssen einige Grundvoraussetzungen erfüllt werden. Das Molekül muss zwei identische Chromophore mit starken $\pi \rightarrow \pi^*$ Absorptionen an dem zuzuordnenden chiralen Element im Molekül besitzen. Die beiden Chromophore dürfen nicht miteinander in Konjugation stehen. Außerdem muss es zwischen den angeregten Zuständen der beiden Chromophore Wechselwirkungen geben, was zu einer Aufspaltung des angeregten Zustandes in zwei Energieniveaus führt. Diese Aufspaltung, wie in Abbildung 14 dargestellt, ist auch unter dem Namen Davydow-Aufspaltung [59] bekannt. Sie führt zur Absorption bei zwei verschiedenen Wellenlängen, wodurch im CD-Spektrum zwei Extrema existieren. Beide Extrema unterscheiden sich durch den Winkel zwischen dem magnetischen Übergangsmoment \vec{m} und dem elektrischen Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$. Dies führt dazu, dass das CD-Signal an beiden Extrema ein unterschiedliches Vorzeichen besitzt. Der Extremwert bei höheren Wellenlängen wird gewöhnlich als 1. Cotton-Effekt und der bei kleinerer Wellenlänge als 2. Cotton-Effekt bezeichnet.

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration zeichnet man die Strukturen

beider Enantiomere. Das elektrische Übergangsdipolmoment der beiden Chromophore ist jeweils entlang der π -Systeme gerichtet, weshalb im Folgenden lediglich die räumliche Orientierung der π -Systeme betrachtet wird. Haben die elektischen Übergangsdipolmomente beider Chromophore einen rechtsdrehenden Drehsinn zueinander, so spricht man von positiver Exciton Chiralität. In diesem Fall ist der erste Cotton-Effekt positiv und der zweite negativ. Bei linksdrehendem Drehsinn spricht man von negativer Exciton Chiralität, wobei der erste Cotton-Effekt negativ und der zweite Cotton-Effekt positiv ist. Somit ist durch die Abfolge der Vorzeichen der CD-Kurve eine eindeutige Zuordnung der Struktur möglich. Diesen Sachverhalt kann man auch mit der Amplitude A ausdrücken, die wie folgt definiert ist:

$$A_{\Delta\epsilon} = \Delta\epsilon_1 - \Delta\epsilon_2 \text{ [58]}$$

$\Delta\epsilon_{1/2}$: Intensität des 1./2. Cotton-Effekts

Bei positiver Exciton Chiralität besitzt die Amplitude A ein positives Vorzeichen und bei negativer Exciton Chiralität ein negatives Vorzeichen.

Bei allen gemessenen CD-Spektren wurde lediglich die Elliptizität Ψ angegeben. Wie bereits gezeigt, sind Ψ und $\Delta\epsilon$ zueinander proportional und haben stets dasselbe Vorzeichen. Für die Amplitude A_Ψ gilt folglich:

$$A_\Psi = \Psi_1 - \Psi_2 = k \cdot (\Delta\epsilon_1 - \Delta\epsilon_2) = k \cdot A_{\Delta\epsilon}$$

$\Psi_{1/2}$: Elliptizität des 1./2. Cotton-Effekts, k: Proportionalitätsfaktor

Damit bleibt der Bezug zwischen dem Vorzeichen der Amplitude A und der Exciton Chiralität erhalten.

In den Abbildungen 15, 16 und 17 sind für 51, 91 und 57 die CD-Spektren und zum Vergleich die UV-Spektren abgebildet. Man sieht deutlich, dass bei den UV-Spektren der 1. und 2. Cotton-Effekt zu einem einzigen Maximum vereint worden sind. Der Nulldurchgang der CD-Kurve liegt nahe an der Wellenzahl für

das Absorptionsmaximum im UV-Spektrum. In Tabelle 11 wird anhand der CD-Spektren dem jeweiligen Enantiomer die absolute Konfiguration zugeordnet.

Verbindung 57 unterscheidet sich von den anderen beiden Tetraenen. Durch das Vorhandensein zweier chiraler Achsen gibt es insgesamt drei Chromophore, welche praktisch senkrecht aufeinander stehen. Von den Chromophoren sind außerdem nur zwei identisch. Für den Fall von Tris- und Tetrakis-benzoaten von Hexopyranosen^[60] wurde gezeigt, dass die Amplitude A des Gesamtsystems als Summe der Amplituden der Teilsysteme betrachtet werden kann. Für ein Molekül mit drei Chromophoren ergibt sich damit:

$$A = A(\text{I/II}) + A(\text{II/III}) + A(\text{I/III})$$

A(X/Y): Amplitude für die Wechselwirkung zwischen Chromophor X und Y

Bei Molekül 57 kann die Exciton Chiralitätsmethode nicht zur Bestimmung der absoluten Konfiguration verwendet werden. Zum einen ist es nicht optimal, wenn die Chromophoren nicht identisch sind. Außerdem haben die Wechselwirkungen der terminalen Doppelbindungen mit dem Dienfragment stets entgegengesetztes Vorzeichen, so dass sie sich gegenseitig auslöschen sollten. Ferner kann die Wechselwirkung der beiden terminalen Doppelbindungen miteinander nur schwer eingeschätzt werden. Folglich ist mit der Exciton-Chiralitätsmethode keine Vorhersage über das Vorzeichen des CD-Signals möglich.

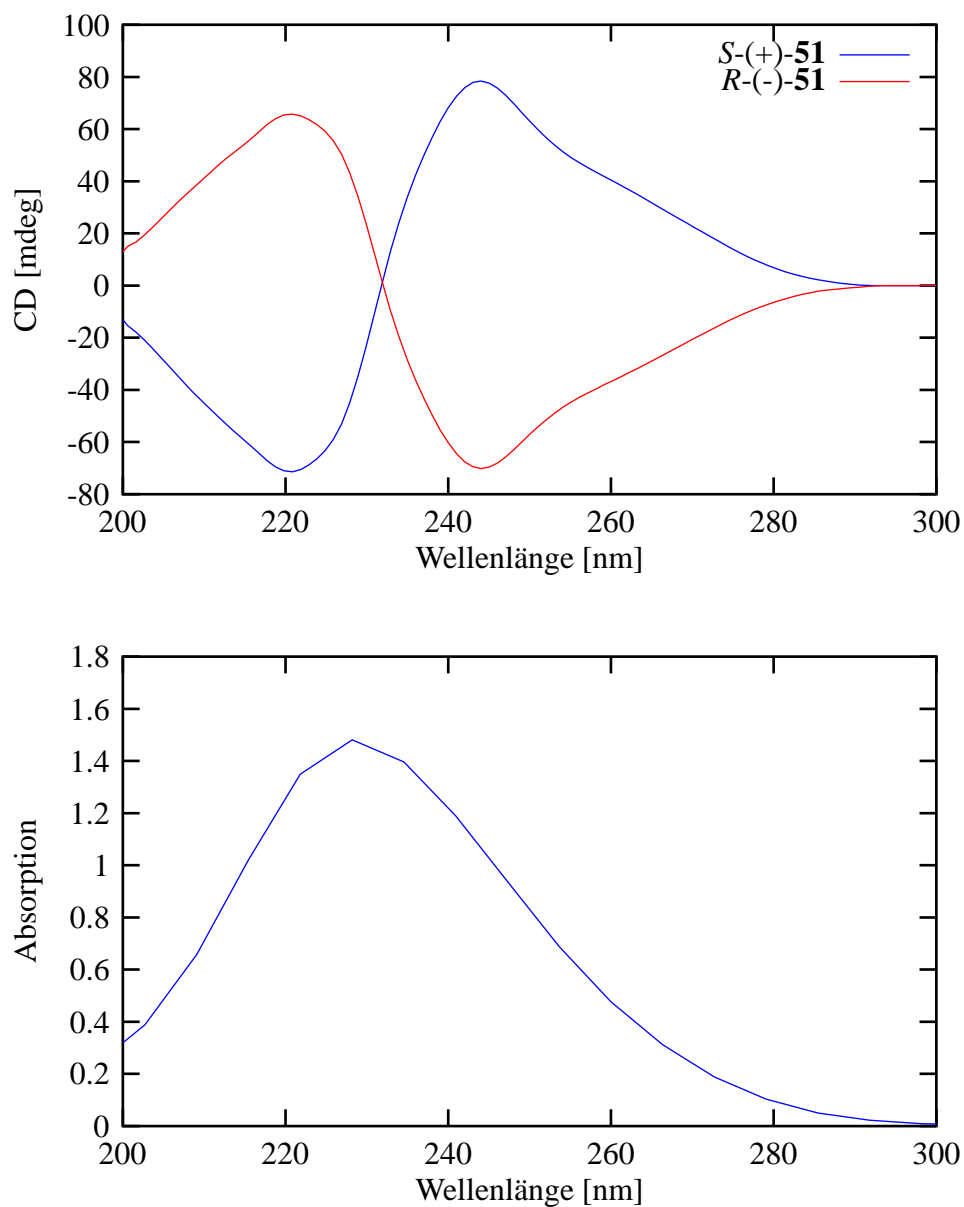


Abbildung 15: Oben: CD-Spektrum von **51**, Lösungsmittel: Hexan, Konzentration von *S*-(+)-**51** ca. 10.2 $\mu\text{g/mL}$, Konzentration von *R*-(-)-**51** ca. 8.6 $\mu\text{g/L}$, Temperatur: 25 $^{\circ}\text{C}$; Unten: UV-Spektrum von **51**, Lösungsmittel: Hexan

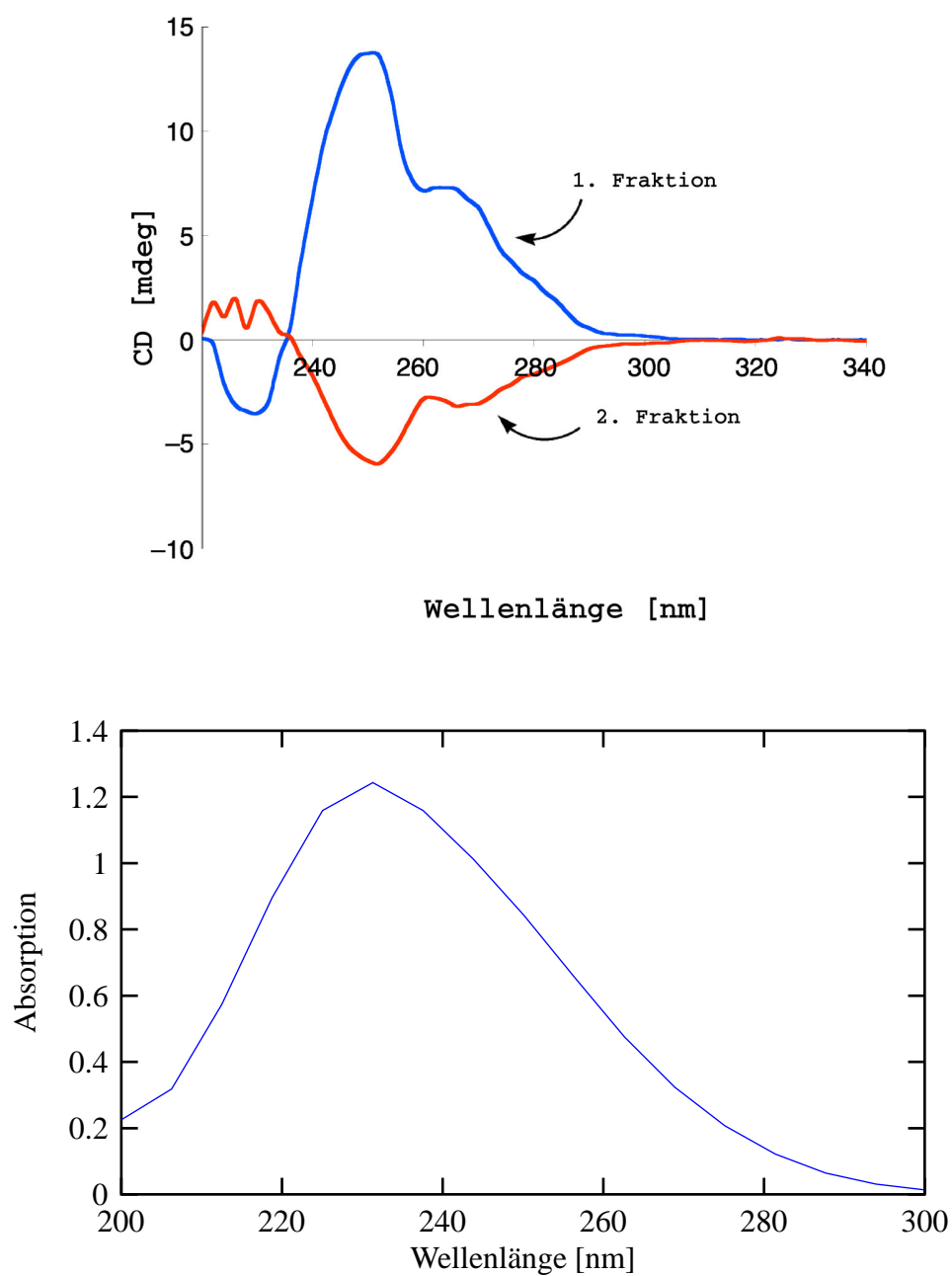


Abbildung 16: Oben: CD-Spektrum von **91**, Lösungsmittel: Ethanol; Unten: UV-Spektrum von **91**, Lösungsmittel: Ethanol

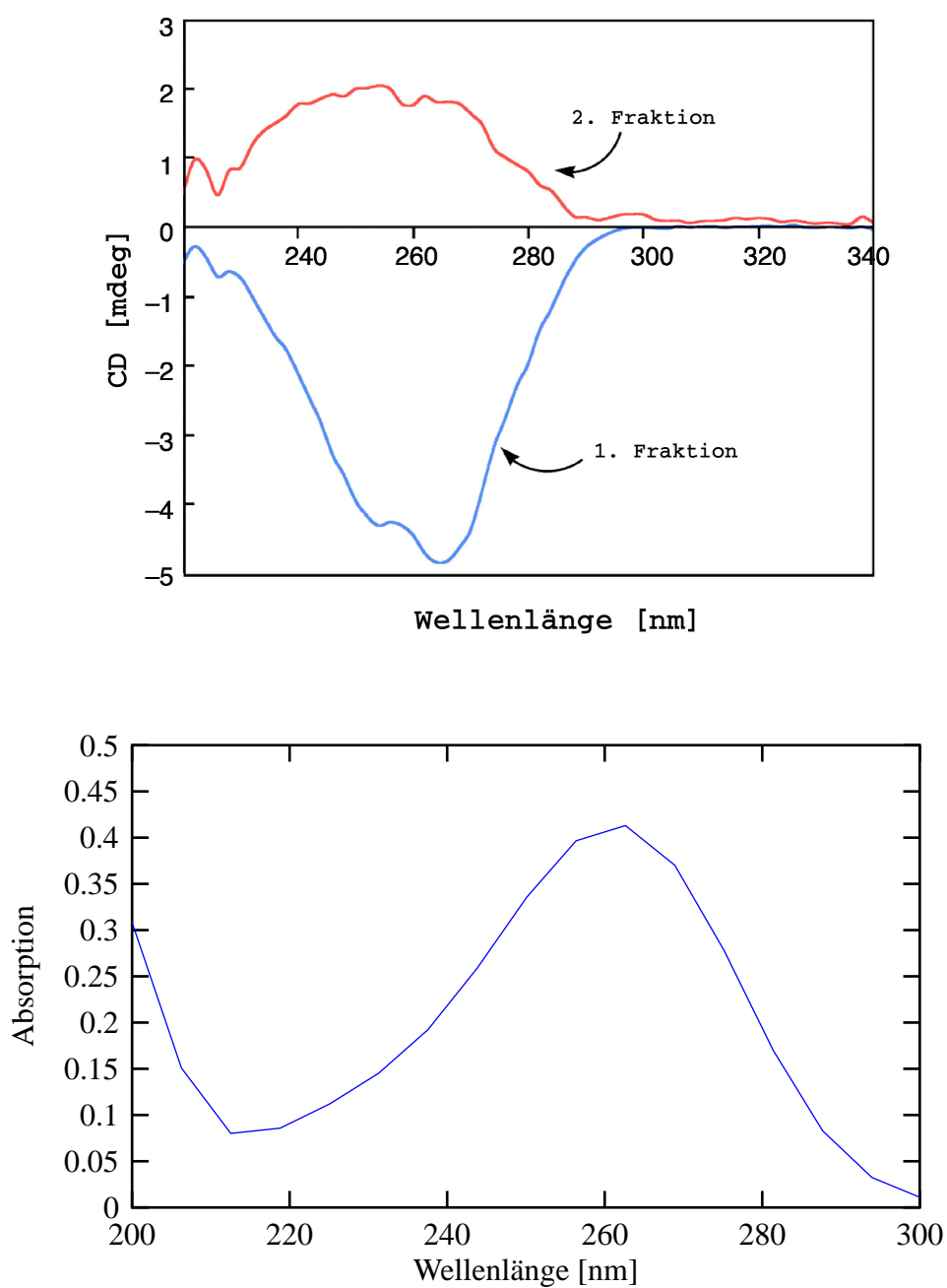
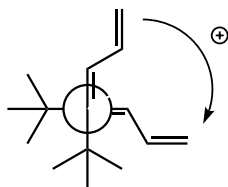


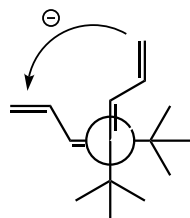
Abbildung 17: Oben: CD-Spektrum von **57**, Lösungsmittel: Ethanol/Wasser (85:15); Unten: UV-Spektrum von **57**, Lösungsmittel: Ethanol/Wasser (85:15)

S-(+)-**51** (positive Exciton Chiralität)

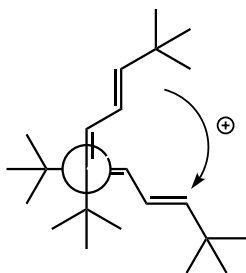
UV	CD
λ_{\max} [nm]	λ_{ext} [nm] (Ψ [mdeg])
	244.2 (84.2)
228	231.9 (0.0) A = 160.1 mdeg
	221.4 (-75.9)

*R*-(-)-**51** (negative Exciton Chiralität)

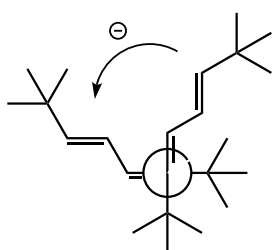
UV	CD
λ_{\max} [nm]	λ_{ext} [nm] (Ψ [mdeg])
	244.2 (-73.4)
228	232.3 (0.0) A = -142.7 mdeg
	220.4 (69.3)

*S*-(+)-**91** (positive Exciton Chiralität); 1. Fraktion

UV	CD
λ_{\max} [nm]	λ_{ext} [nm] (Ψ [mdeg])
	251 (13.8)
232	236 (0.0) A = 17.3 mdeg
192	229 (-3.5)

*R*-(-)-**91** (negative Exciton Chiralität); 2. Fraktion

UV	CD
λ_{\max} [nm]	λ_{ext} [nm] (Ψ [mdeg])
	251 (-5.8)
232	236 (0.0) A = -7.7 mdeg
192	226 (1.9)

**Tabelle 11:** Zuordnung der absoluten Konfiguration von **51** und **91**

4.3 Konfigurationsstabilität der Verbindungen

Es wurde bereits erwähnt, dass die Verbindungen **89** und **91** bis 150 °C konfigurationsstabil waren. Eine Messung der Racemisierungsbarrieren müsste also bei sehr hohen Temperaturen stattfinden. Ein weiteres Problem stellt bei **91** die geringe Substanzmenge des reinen Enantiomeren dar. Bei **51** wäre die Substanzmenge zwar ausreichend, nur ist die Substanz vermutlich für eine solche Messung nicht ausreichend stabil. Eine Alternative zur Bestimmung der Konfigurationsstabilität dieser Verbindungsklasse bieten Berechnungen.

Navratilova hat für eine Vielzahl von axial chiralen Butadienderivaten die Racemisierungsbarrieren berechnet (Tabelle 4, S. 17)^[39]. Terminale Substituenten haben dabei durch sterische Wechselwirkungen zu einer Erhöhung der Racemisierungsbarriere geführt. Ob terminale Substituenten auch einen Einfluss auf die Energiebarriere bei den Tetraenen besitzen, soll im Folgenden rechnerisch ermittelt werden.

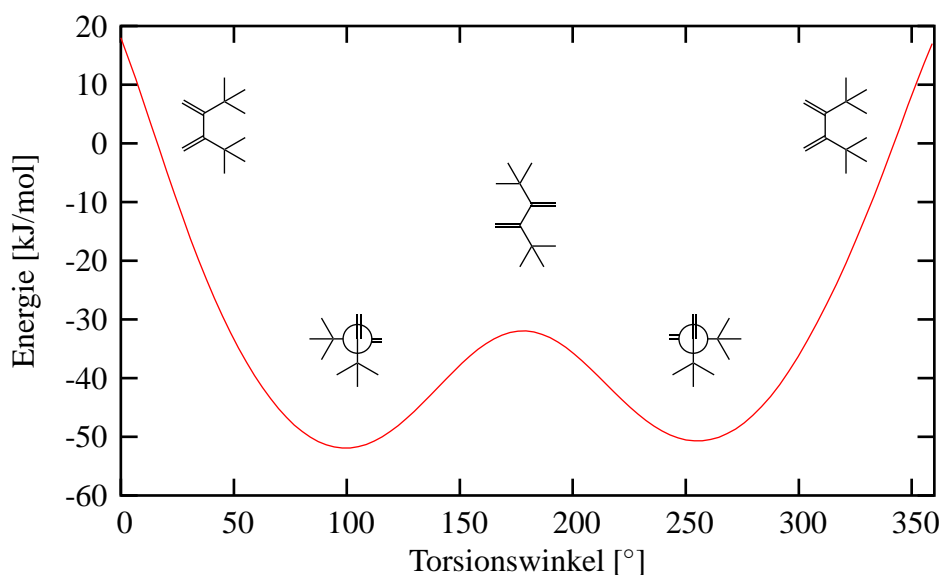


Abbildung 18: Semiempirische PM3-Berechnung¹² der Bildungsenthalpie von **3** in Abhängigkeit vom Torsionswinkel

¹²Software: Mopac

Um die Aussagekraft der Berechnungen abzuschätzen, erscheint es sinnvoll, zuerst die Bildungsenthalpie in Abhängigkeit vom Torsionswinkel für ein kleineres Molekül mit semiempirischen PM3-Berechnungen zu ermitteln. Dies ist für das Butadienderivat **3** in Abbildung 18 dargestellt. Bei den Torsionswinkeln von ca. 0° und 360° liegen die absoluten Maxima. Dies entspricht der *s-cis*-Konfiguration. Ein tiefer liegendes Maximum befindet sich bei einem Torsionswinkel von ca. 180° , bei dem das Molekül in der *s-trans*-Konformation vorliegt. Die Minima in den Bereichen bei 90° bzw. 270° gehören zu den beiden Atropisomeren. Man erkennt, dass eine Racemisierung normalerweise ausschließlich über die *s-trans*-Konformation stattfinden wird, da sie energetisch tiefer liegt.

Für den Fall der Tetraene **51**, (5*Z*,7*Z*)-**55**, **89** und **91** werden die Extrema bei 0° und 360° energetisch weitaus höher liegen. An der Stelle, an der bei **3** sterische Wechselwirkungen zwischen den vinylischen, terminalen Protonen auftreten, liegt bei diesen Molekülen noch immer das Kohlenstoffgerüst. Eine Racemisierung wird dadurch ausschließlich über den Übergangszustand bei einem Torsionswinkel von 180° möglich sein.

Zur Berechnung der Racemisierungsenergie nimmt man Geometrieoptimierungen für ein Atropisomer (Torsionswinkel im Bereich von 90° bzw. 270°) und den Übergangszustand (Torsionswinkel ca. 180°) vor und berechnet deren Energien (siehe Tabelle 12). Die Übergangszustände (Abbildung 19) werden jeweils durch das Auftreten einer einzigen imaginären Schwingung bei der Frequenzanalyse verifiziert. In Tabelle 13 sind die Racemisierungsbarrieren aufgelistet, welche sich aus der Differenz beider Energien ergeben.

Beim Betrachten der Werte für die Racemisierungsbarriere von **51** wird deutlich, dass die Ergebnisse nicht sonderlich genau sind. Die HF/6-31G* ermittelte Energiebarriere weicht um ca. 18 kJ/mol von dem Ergebnis von Navratilova ab. Abgesehen von der Verwendung unterschiedlicher Programme, Programmeinstellungen und Startgeometrien, scheint der Fehler der HF-Methode recht groß zu sein.

	51	91	89	(5Z,7Z)-55
GZ (HF/631G*)	-620.94045			
ÜZ (HF/6-31G*)	-620.88066			
GZ (HF/6-31G*// B3LYP/6-31G*)	-624.83885			
ÜZ (HF/6-31G*// B3LYP/6-31G*)	-624.78957			
GZ (PM3)	63.3	-146.0	-209.2	-255.1
ÜZ (PM3)	239.8	26.6	-32.7	-86.1

Tabelle 12: Energien¹³ der Grundzustände (GZ) und Übergangszustände (ÜZ), bei HF- und DFT-Berechnungen in Hartrees und bei PM3-Berechnungen in kJ/mol

	51	91	89	(5Z,7Z)-55
$\Delta G^\#$ (HF/6-31G*) ¹³	156.9			
$\Delta G^\#$ (HF/6-31G*) ^[39]	175.2			
$\Delta G^\#$ (HF/6-31G*// B3LYP/6-31G*) ¹³	129.4			
$\Delta G^\#$ (B3LYP/6-31G*) ^[39]	144.5			
$\Delta G^\#$ (PM3) ¹³	176.5	172.6	176.5	169.0

Tabelle 13: Berechnete Racemisierungsbarrieren in kJ/mol

¹³Software: Gamess; Der Beitrag der Entropie ist nur gering (ca. 4-5 kJ/mol) und wurde zugunsten kürzerer Rechenzeit vernachlässigt.

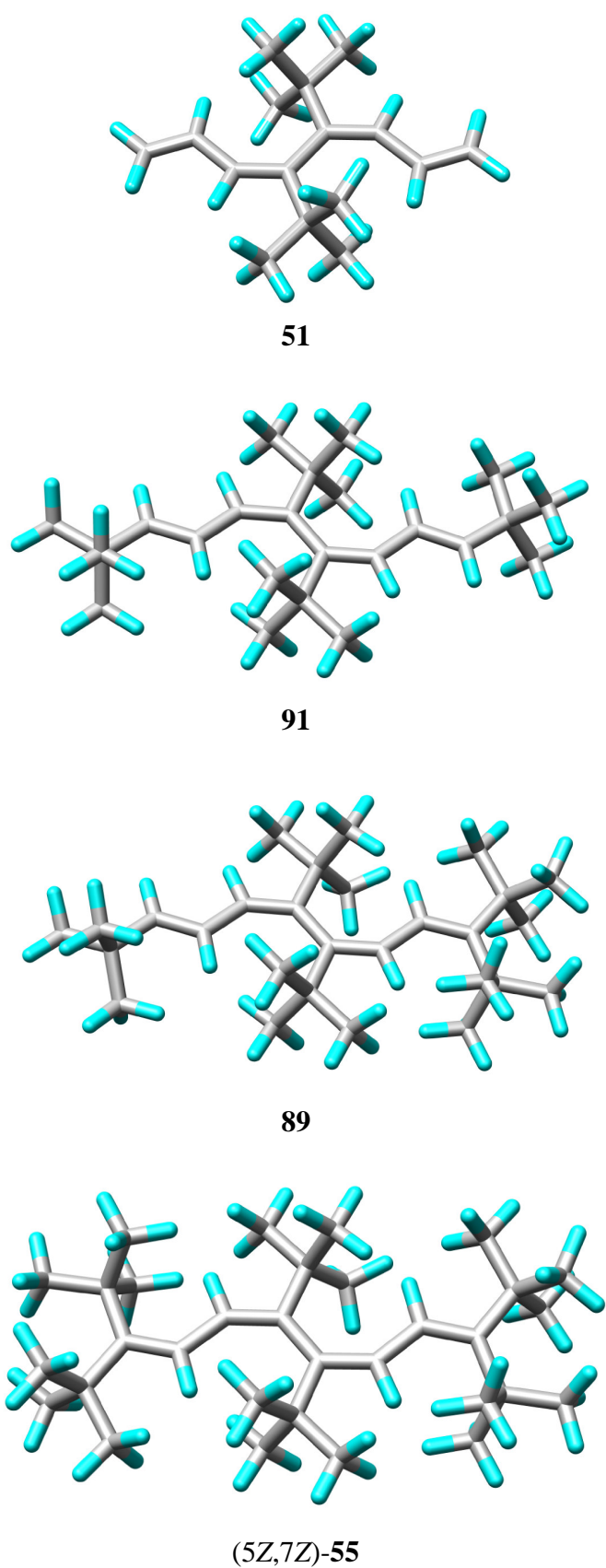


Abbildung 19: Übergangszustände der Racemisierung, von oben nach unten: **51** (HF/6-31G*), **91** (PM3), **89** (PM3), **(5Z,7Z)-55** (PM3)

Mit den HF/6-31G* optimierten Geometrien für Grund- und Übergangszustand von **51** wurde noch eine DFT-Berechnung für die Energien ausgeführt (Notation: HF/6-31G*//B3LYP/6-31G*). Dies führt normalerweise zu Energiewerten, die auf Kosten von Rechenzeiterparnis nur wenig von den Ergebnissen reiner DFT-Berechnungen abweichen. Wie bei den Berechnungen von Navratilova sind die Werte deutlich geringer als bei Verwendung der HF-Methode.

Die Ergebnisse der semiempirischen PM3-Berechnungen liegen für **51** sehr nahe am Ergebnis der HF/6-31G*-Berechnung von Navratilova. Da semiempirische Berechnungen für die Ermittlung von Übergangszuständen nicht besonders gut geeignet sind,^[32] ist dies sehr überraschend. Im Rahmen der Genauigkeit der verwendeten Rechenmethode erhält man für die Moleküle (5Z,7Z)-**55**, **89** und **91** gleich große Werte für die Racemisierungsbarriere. Eine Erhöhung der Energiebarriere durch terminale *tert*-Butylgruppen konnte bei den Tetraen nicht bestätigt werden. Für alle Tetraene liegt die Racemisierungsbarriere oberhalb 150 kJ/mol. Eine Fortführung der HF-Berechnungen war aufgrund zu langer Rechenzeiten nicht möglich.

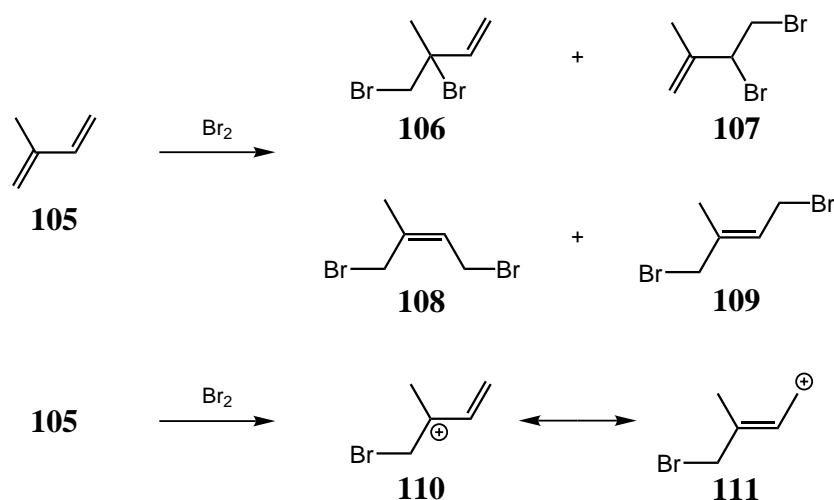
5 Chemische Eigenschaften

Bei den dargestellten Tetraenen handelt es sich um Oligoene, in denen Teile des π -Systems nicht miteinander in Konjugation stehen. Über die Reaktivität und das chemische Verhalten solcher Verbindungen ist bisher nur wenig bekannt. Eines der Ziele dieser Arbeit war es, Informationen über die chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen zu erhalten. Hierzu wurden Standardreaktionen für Verbindungen, die Doppelbindungen enthalten, mit den dargestellten Tetraenen durchgeführt. Als Testreaktionen wurden Bromierung, Epoxidierung und Hydrierung ausgewählt.

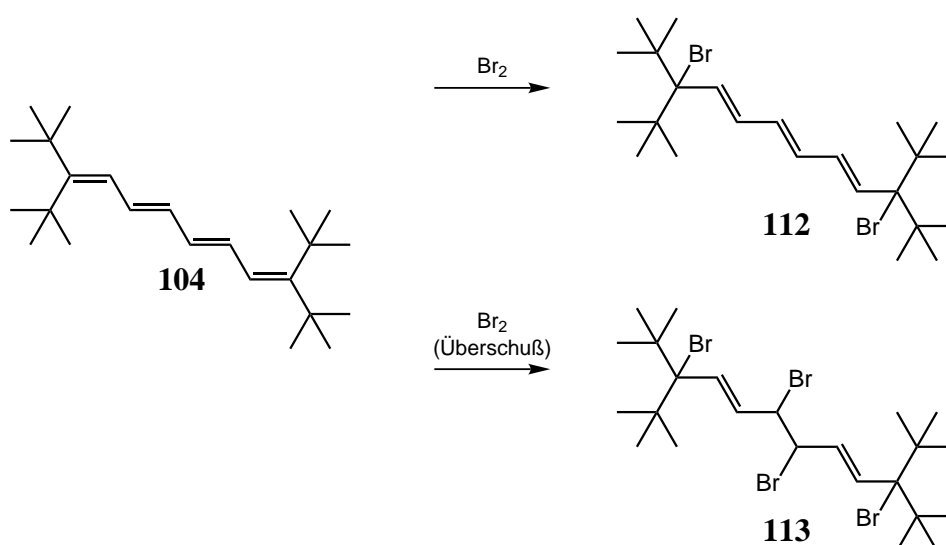
5.1 Bromierungen

Die Bromierung von Olefinen und Polyenen ist eine klassische Additionsreaktion. Normalerweise verläuft die Bromierung über ein cyclisches Bromoniumion. Das Bromidion kann dann nur von der Rückseite nucleophil angreifen, was in einer stereospezifischen *anti*-Addition resultiert. Anstatt eines Bromoniumions, kann auch ein acyclisches Kation als Zwischenstufe auftreten, sofern es ausreichend stabil ist. Dies ist bei der Bromierung von 1-Phenylpropen^[61] teilweise der Fall, was zu einer Mischung aus *syn*- und *anti*-Addition führt.

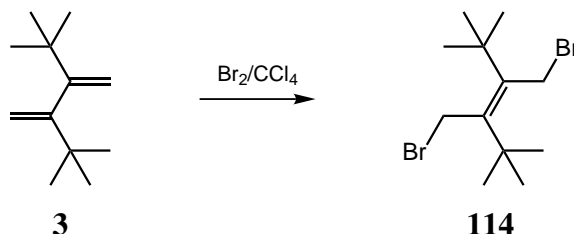
Nachfolgend werden literaturbekannte Bromierungen von Oligoenen vorgestellt, bevor auf die Bromierung der dargestellten Tetraene eingegangen wird.



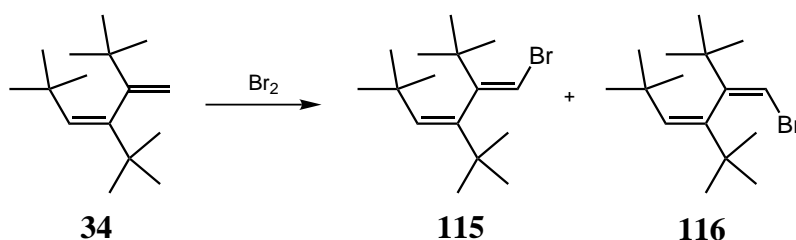
Bei der Bromierung von Isopren (**105**) entsteht ein Produktgemisch aus den beiden möglichen 1,2- und 1,4-Addukten. Als Zwischenstufe wird hier ein substituiertes allylisches Kation postuliert.^[62] Dieses Kation ist durch Delokalisation der positiven Ladung recht stabil, weshalb ein analoges allylisches Kation auch als Zwischenstufe für die Bromierung von Butadien angenommen wird.^[41] Zusätzlich stellt bei der Bromierung von **105** die Grenzstruktur **110** ein tertiäres Carbeniumion dar. Andere^[63] postulieren als Intermediat ein verbrücktes Bromoniumion, welches im Falle der 1,4-Addition vom Bromidion S_{N}' -artig angegriffen wird.



Die Bromierung des konjugierten Tetraens **104** ergibt bei Unterschuß an Brom eine 1,8-Addition. Bei Bromüberschuß entsteht ein Tetrabromid **113**.^[17]

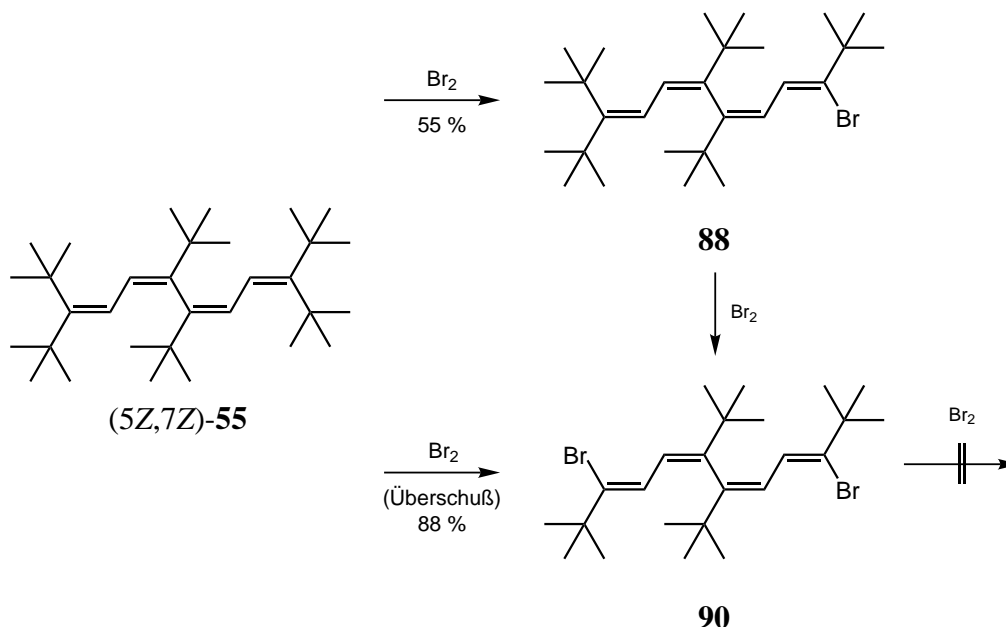


Für den Fall von **3** wurde lediglich das 1,4-Additionsprodukt isoliert. In älterer Literatur^[21] wird angenommen, dass bei der Bromierung zusätzlich das 1,2-Addukt entsteht. Bei einem Versuch, das 1,2-Additionsprodukt zu isolieren, wurde lediglich die Entstehung des 1,4-Addukts beobachtet.^[26] Das Fehlen des 1,2-Additionsproduktes kann durch das Erschweren eines Rückseitenangriffes aufgrund der Sterik des Moleküls erklärt werden. Das alleinige Auftreten des 1,4-Adduktes steht mit der niedrigen Racemisierungsbarriere von **3** mit ca. 48 kJ/mol^[39] bei Raumtemperatur im Einklang. Dies könnte bei der Bromierung zu einem planaren ionischen Intermediat führen, bei dem die positive Ladung über das gesamte π -System verteilt ist.



Bromierung von **34** ergibt weder ein 1,4- noch ein 1,2-Additionsprodukt. Bei dieser Verbindung wird formal ein Wasserstoffatom durch ein Bromatom substituiert.^{[26][11]} Dies ist dadurch erklärbar, dass die bei der Bromierung gebildete ionische Zwischenstufe sterisch zu anspruchsvoll für einen Rückseitenangriff des Bromids ist. Aufgrund einer recht hohen Racemisierungsbarriere von ca. 98 kJ/mol^[39] ist hier die Delokalisation der positiven Ladung über eine planare Struktur energetisch ungünstig. Stattdessen wird ein Proton abgespalten.

5.1.1 Bromierung von (5Z,7Z)-55



Das Tetraen (5Z,7Z)-55 reagiert auf ähnliche Weise mit Brom wie Verbindung 34. Statt einer Addition findet auch hier formal eine Substitution statt. Je nach der verwendeten Brommenge, werden in einer formalen *ipso*-Substitution eine oder zwei *tert*-Butylgruppen durch Brom ausgetauscht. Für die Abtrennung des Monobromids 88 von restlichem Edukt (5Z,7Z)-55 und bereits entstandenem Dibromid 90 ist es für eine säulenchromatographische Reinigung erforderlich, das verwendete Kieselgel mit Silbernitrat zu imprägnieren.

Die Struktur des Dibromides 90 konnte durch Röntgenstrukturanalyse gesichert werden (Abbildung 20). Geeignete Kristalle wurden durch langsame Sublimation im Hochvakuum erhalten. Beide terminalen Doppelbindungen besitzen Z-Konfiguration. Die orthogonale Geometrie des Edukts ist erhalten geblieben, was an einem Diederwinkel C5-C6-C7-C8 von 90° ersichtlich ist.

Monobromid 88, das auf dem Weg zu 90 vermutlich als Intermediat durchlaufen wird, sollte eine ähnliche Struktur wie 90 besitzen, mit dem Unterschied dass das Molekül nur einmal bromiert wurde. Mit Hilfe zweidimensionaler NMR-Spektroskopie konnte dies bestätigt werden. Das Bromatom kann mit Hilfe

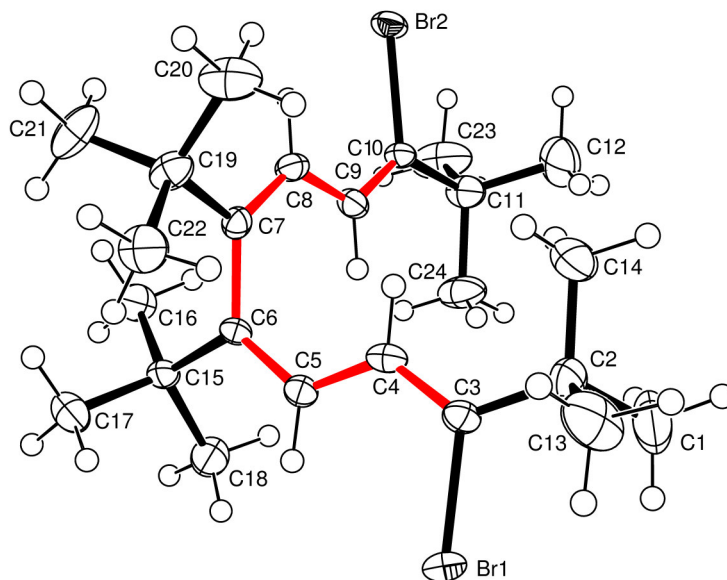


Abbildung 20: Kristallstruktur von (3*Z*,5*Z*,7*Z*,9*Z*)-3,10-Dibrom-6,7-di-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen (**90**)

des HMBC-Experimentes an C-3 lokalisiert werden. Beim HMBC-Experiment erhält man in der Regel Korrelationspeaks zwischen einem Proton und einem Kohlenstoffkern über zwei oder drei Bindungen hinweg. Für 4-H gibt es im HMBC-Spektrum nur mit einem quartären Kohlenstoffatom einer *tert*-Butylgruppe, nämlich mit C-2, einen Korrelationspeak. Folglich kann an C-3 nur eine *tert*-Butylgruppe gebunden sein und der andere Substituent ist ein Bromatom. Die Konfiguration von Doppelbindung 3, an welcher die Bromierung statt gefunden hat, kann mit Hilfe des NOESY-Experimentes geklärt werden. Dieses Experiment gibt Informationen über die in enger Nachbarschaft zu einem Proton befindlichen anderen Protonen. Bei *Z*-Konfiguration muß ein Kreuzsignal zwischen 4-H und den Protonen der benachbarten *tert*-Butylgruppe 1-H im Spektrum vorhanden sein. Bei *E*-Konfiguration darf dieses Kreuzsignal nicht auftreten. Im NOESY-Spektrum (siehe Anhang) ist das Kreuzsignal vorhanden, wodurch bewiesen ist,

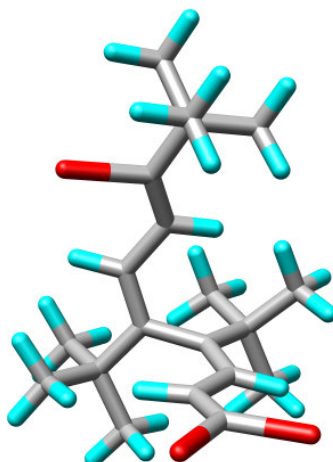


Abbildung 21: PM3 geometrieoptimierte Struktur¹⁶eines hypothetischen Tribromides **117**

dass es sich bei dem isolierten Reaktionsprodukt um (3Z,5Z,7Z)-**88** handelt.

Auch bei großem Bromüberschuß konnte **90** zu keiner weiteren Reaktion mit Brom gebracht werden. Semiempirische PM3-Berechnungen zeigen, dass das Ersetzen einer weiteren *tert*-Butylgruppe durch Brom thermodynamisch nicht begünstigt ist. Ein etwaiges Tribromid **117**, wie in Abbildung 21 dargestellt, wäre um 150 kJ/mol weniger stabil als das Dibromid **90**.

Die beiden, auf den ersten Blick ziemlich ungewöhnlichen Bromierungsprodukte **88** und **90**, lassen sich durch den Mechanismus für die Bromierung von (5Z,7Z)-**55** erklären. Bei Reaktionen zwischen Nucleophilen und Elektrophilen findet in der Regel eine Wechselwirkung zwischen dem HOMO des Nucleophils mit dem LUMO des Elektrophils statt.^[64] Um die ausschließliche Bromierung an den terminalen Doppelbindungen zu erklären, ist es sinnvoll, das HOMO von (5Z,7Z)-**55** in Abbildung 22 zu betrachten. Man erkennt, dass die Orbitallappen des Molekülorbitals an den terminalen Doppelbindungen besser für ein Elektrophil zugänglich sind.

¹⁶Software: Gamess

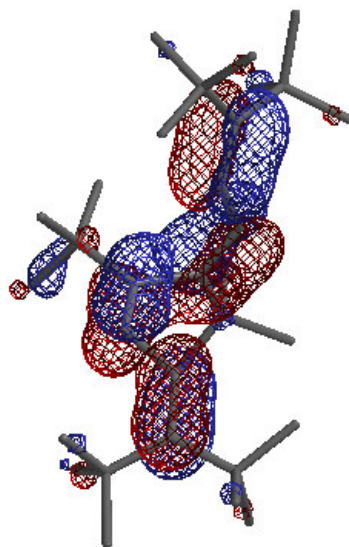
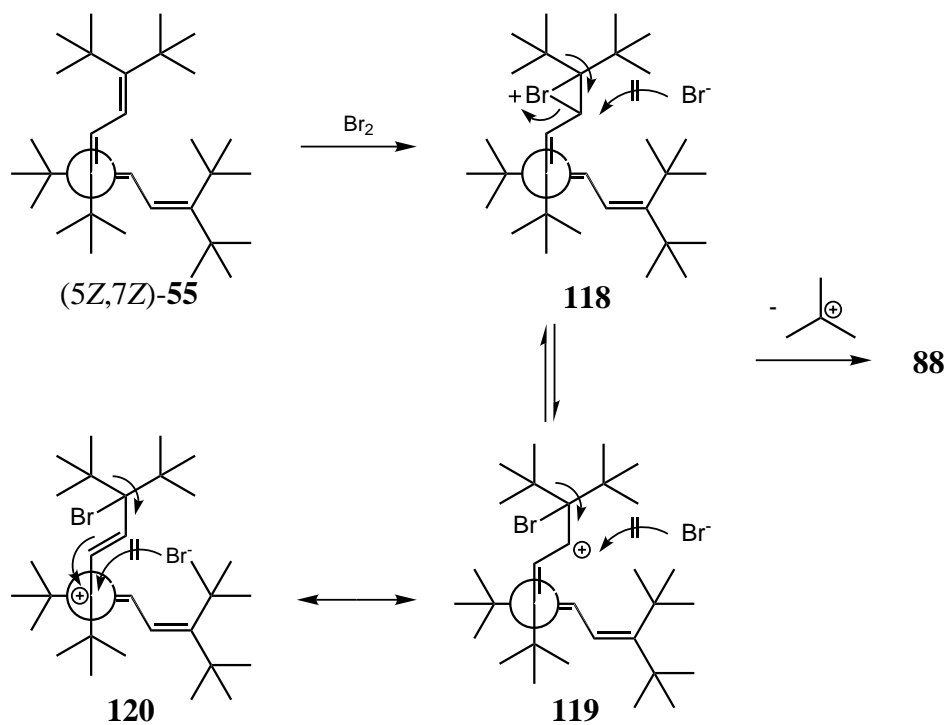


Abbildung 22: HOMO von (5Z,7Z)-55, semiempirische PM3-Berechnung¹⁹ (die Wasserstoffatome wurden nicht abgebildet)



Die Bromierung erfolgt hier nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus.

¹⁹Software: Spartan

Zuerst findet ein elektrophiler Angriff eines Brommoleküls an einer terminalen Doppelbindung statt. Hier drängt sich natürlich die Frage auf, ob ein Bromoniumion **118** oder ein acyclisches Carbeniumion **119/120** als Zwischenstufe entsteht.

Bei der Bromierung von Isopren und Butadien wird von einem acyclischen Carbeniumion als Zwischenstufe ausgegangen, weshalb man man bei der Bromierung der Tetraene ebenfalls ein “offenes” Carbeniumion als Zwischenstufe erwarten sollte. Ein “offenes” Carbeniumion kann hier auch durch Delokalisation der positiven Ladung stabilisiert werden. Die Grenzstruktur **120** ist zusätzlich ein tertiäres Carbeniumion.

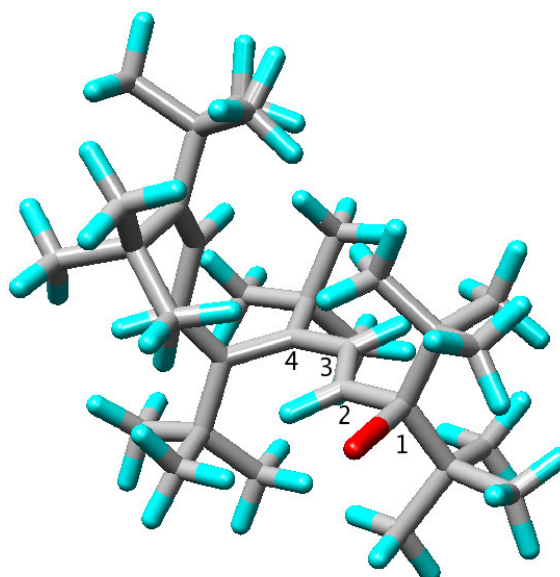


Abbildung 23: PM3-optimierte Struktur eines ionischen Intermediats bei der Bromierung von (5Z,7Z)-**55**; Startgeometrie: Bromoniumion **118**

C1-C2	1.486	C2-C3	1.370	C2-Br	2.714
C3-C4	1.408	C1-Br	1.960	C1-C2-Br	103.1°

Tabelle 14: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel der PM3-optimierten Struktur von **118**

Semiempirische PM3-Geometrieoptimierungen²⁰ für ein Bromoniumion **118** führen zu einem “offenen” Carbeniumion, wie in Abbildung 23 dargestellt. Beim Betrachten der Bindungslängen (Tabelle 14) wird deutlich, dass es sich bei der geometrieoptimierten Struktur um die thermodynamisch stabilere Grenzform **120** handelt. Beide π -Systeme schließen einen Diederwinkel von 96° ein und sind damit orthogonal geblieben. Die Ergebnisse sind mit den Berechnungen für Bromoniumionen von unsymmetrisch substituierten Alkenen vergleichbar.^[65]

Falls es sich bei der Zwischenstufe der Bromierung um ein “offenes” Carbeniumion handelt, müssten *E,Z*-Isomerisierungen möglich sein. Dies konnte bei dem isolierten Produkt jedoch nicht beobachtet werden. Dieser Sachverhalt spricht aber nicht gegen ein “offenes” Carbeniumion, da die Rotationsbarrieren bei Allylkationen groß sind,^[66] was *E,Z*-Isomerisierungen erschwert. Der Betrag der Rotationsbarrieren ist im Falle von Methylsubstituenten abhängig vom Substitutionsmuster und liegt im Bereich von 76-99 KJ/mol.

Weder das Auftreten eines acyclischen Carbeniumions noch eines Bromoniumions, welches auch für sterisch anspruchsvolle Olefine möglich ist^[67], konnte bewiesen werden. Alle vorhandenen Indizien sprechen jedoch für ein acyclisches Carbeniumion als Zwischenstufe.

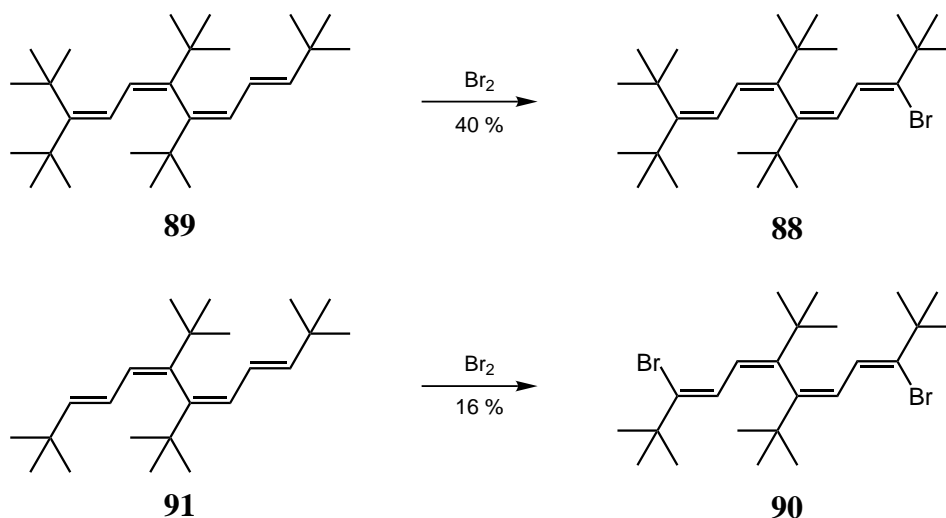
Der Angriff des Bromidions an das Bromoniumion oder das acyclische Carbeniumion ist sterisch gehindert, weshalb ein *tert*-Butyl-Kation abgespalten werden kann. Das *tert*-Butyl-Kation stellt ein stabiles Kation dar^[68] und kann entweder zu Isobuten weiter reagieren oder mit einem Bromidion *tert*-Butylbromid bilden. Die Bildung von *tert*-Butylbromid bei dieser Reaktion konnte sowohl durch GC/MS als auch ^1H NMR-Spektroskopie ($\delta = 1.81$ ppm) bestätigt werden.

Das Reaktionsprodukt und der Mechanismus bei der Bromierung von (5*Z*,7*Z*)-**55** erinnern an eine *ipso*-Substitution bei Aromaten. Dies ist für *tert*-Butylsubstituenten auch tatsächlich möglich. Bei der Bromierung von *tert*-Butylbenzol entstehen kleinere Mengen des *ipso*-Substitutionsproduktes Brombenzol.^[69] Dagegen

²⁰Software: Gamess

ist bei Bromierung von 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol das *ipso*-Substitutionsprodukt (Brom-2,5-Di-*tert*-butylbenzol) das Hauptprodukt.^[70]

5.1.2 Bromierung von **89** und **91**



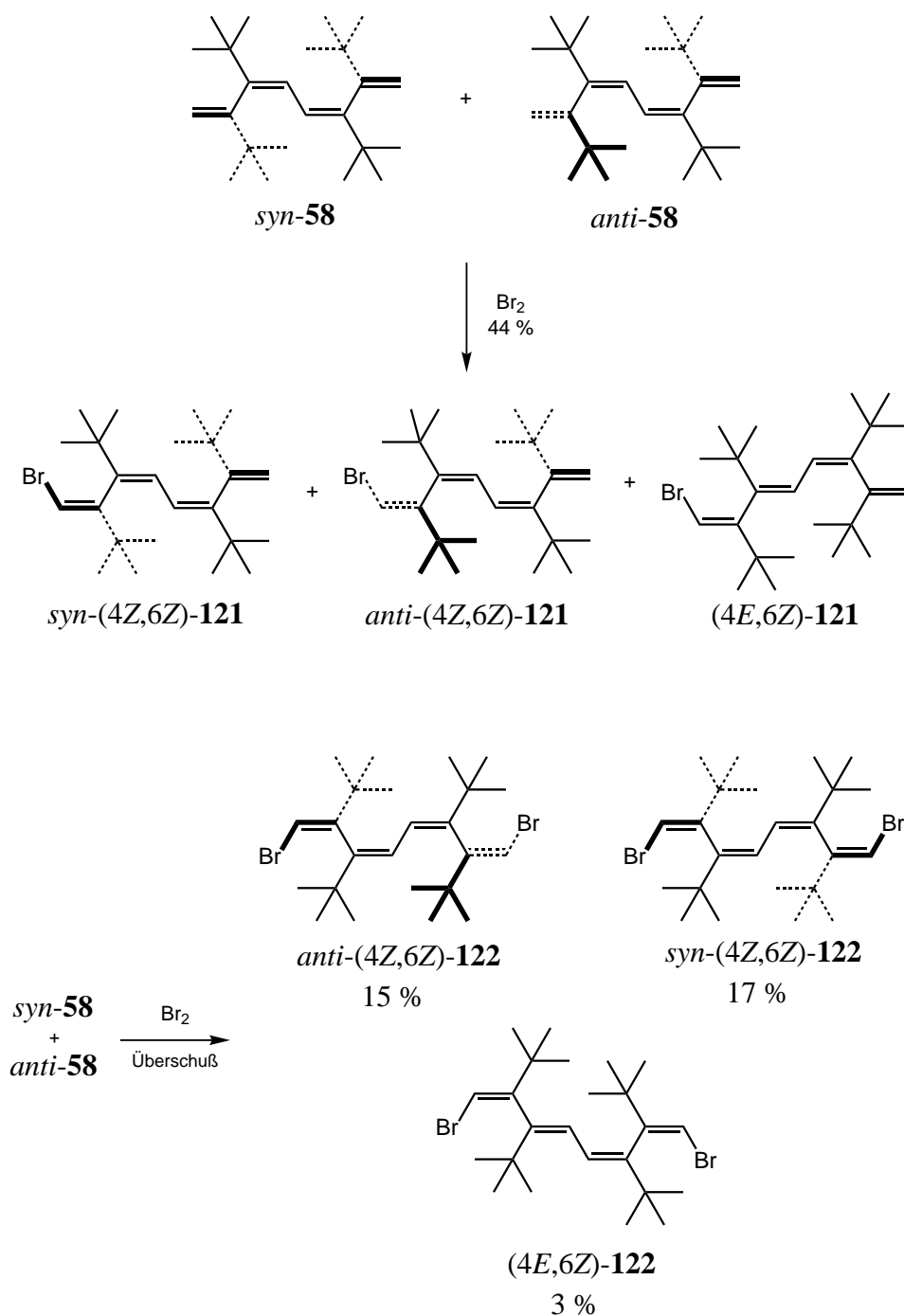
Die Bromierungen von **89** und **91** verlaufen analog zur Bromierung von (5*Z*,7*Z*)-**55**. Im Gegensatz zur vorherigen Bromierung werden hier formal ein oder zwei Wasserstoffatome durch Bromatome ersetzt. Die Strukturen wurden durch Vergleich der NMR- und Massenspektren mit den Bromierungsprodukten von (5*Z*,7*Z*)-**55** ermittelt.

Der Mechanismus für die Bromierung von **89** und **91** verläuft analog zur Bromierung von **55**. Nach der Bildung eines Bromoniumions oder eines “offenen” Carbeniumions gibt es hier jedoch zwei Möglichkeiten: Entweder ein Proton oder ein *tert*-Butyl-Kation wird eliminiert. Da eine heterolytische Bindungsspaltung der vinyllischen C-H Bindung leichter erfolgt als eine heterolytische C-C Bindungsspaltung, wird ein Proton frei gesetzt. Hier erinnert der Vorgang an eine aromatische Substitution, bei der ebenfalls ein Proton frei wird.

89 enthält im Gegensatz zu **91** zwei unterschiedlich substituierte terminale Doppelbindungen. Sofern man keinen Überschuß an Brom verwendet, wird hier ausschließlich die sterisch weniger gehinderte Doppelbindung angegriffen,

die nur eine terminale *tert*-Butylgruppe besitzt. Der Angriff an dieser Doppelbindung wird außerdem durch die Abspaltung eines Protons, anstelle eines *tert*-Butyl-Kations, begünstigt.

5.1.3 Bromierung von 58



Bei der Bromierung des Diastereomerengemisches von **58** werden, wie bei der Bromierung von **89** und **91**, formal ein oder zwei Wasserstoffatome gegen Bromatome substituiert. Die säulenchromatographische Auftrennung der Reaktionsprodukte war für die Dibromide erfolgreich, erforderte jedoch die Imprägnierung des verwendeten Kieselgels mit Silbernitrat. Für den Fall der Monobromide musste die Reaktionsmischung charakterisiert werden, da eine Trennung nicht erreicht werden konnte. Anschließend wird zuerst die Zuordnung der Strukturen für die Dibromide betrachtet.

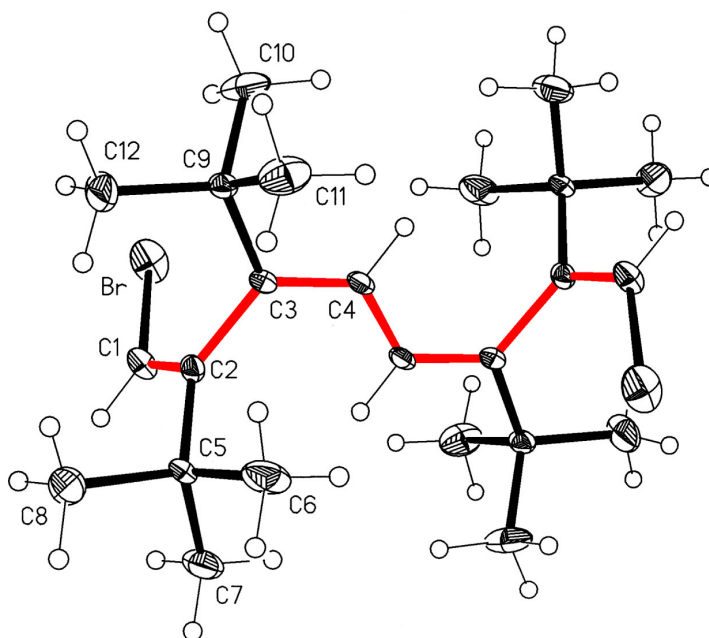


Abbildung 24: Kristallstruktur von *anti*-(4*Z*,6*Z*)-3,8-Bis-*Z*-brommethylen-4,7-di-*tert*-butyl-2,2,9,9-tetramethyl-deca-4,6-dien (*anti*-(4*Z*,6*Z*)-**122**)

Die Struktur von *anti*-(4*Z*,6*Z*)-**122** ist durch Röntgenstrukturanalyse gesichert (Abbildung 24). Geeignete Kristalle konnten durch langsame Kristallisation aus Ethanol erhalten werden. Die beiden terminalen Doppelbindungen stehen beinahe senkrecht zur Dienebene, wobei der Diederwinkel zwischen den π -Systemen (C1-C2-C3-C4) 88° beträgt. Beide terminale Doppelbindungen stehen dabei zu-

einander *anti*. Die sp^2 - sp^2 -Einfachbindung C2-C3 ist mit 1.501 Å aufgeweitet, was bei den Tetraenen mit einer chiralen Achse für die analoge Bindung auch der Fall war.

Beim zweiten Bromierungsprodukt zeigte das Massenspektrum ($m/z = 490/488/486$), dass es sich ebenfalls um ein Dibromid handelt. Die Lokalisierung der Bromatome an den terminalen Doppelbindungen erfolgte mittels ^1H NMR- und DEPT-Spektrum durch das Fehlen der Signale für die vinyllischen CH_2 -Gruppen. In den NMR-Spektren ist außerdem ersichtlich, dass es sich um ein symmetrisches Molekül handelt. Die Protonen an den terminalen Doppelbindungen 11/16-H geben im NOESY-Spektrum (siehe Anhang) Kreuzpeaks mit den Protonen der *tert*-Butylgruppen 1/10-H. Dies kann nur der Fall sein, wenn die terminalen Doppelbindungen *Z*-Konfiguration besitzen. Über die Konfiguration der anderen beiden Doppelbindungen gibt das NOESY-Spektrum wegen der Symmetrie des Moleküls keine weiteren Informationen. Die beiden verbleibenden Doppelbindungen müssen die selbe Konfiguration besitzen, da es sich um ein symmetrisches Molekül handelt. Durch Vergleich der NMR-Spektren mit dem *anti*-Diastereomer kann man sagen, dass beide Verbindungen die selbe Konfiguration aller Doppelbindungen besitzen müssen, da sich die chemischen Verschiebungen sehr ähnlich sind. Beide Moleküle unterscheiden sich jedoch in der räumlichen Anordnung der terminalen Doppelbindungen, die hier *syn*-ständig sind. Bei dem zweiten Bromierungsprodukt handelt es sich somit um *syn*-(4*Z*,6*Z*)-**122**.

Das dritte Bromierungsprodukt ist nach dem Massenspektrum ebenfalls ein Dibromid. Die NMR-Spektren weisen aber auf ein unsymmetrisches Molekül hin. Beide terminalen Doppelbindungen liegen in der *Z*-Konfiguration vor, was man im NOESY-Spektrum (siehe Anhang) an den Kreuzsignalen zwischen 11-H und den Protonen der *tert*-Butylgruppe 1-H, sowie zwischen 16-H und den Protonen der *tert*-Butylgruppe 10-H erkennen kann. Doppelbindung 4 liegt in *E*- und Doppelbindung 6 in *Z*-Konfiguration vor, da es im NOESY-Spektrum Kreuzsignale zwischen Proton 5-H und den Protonen der beiden *tert*-Butylgruppen 10-H und

1-H, sowie dem Proton 6-H und den Protonen der beiden *tert*-Butylgruppen 13-H und 15-H gibt. Ob die terminalen Doppelbindungen beide oberhalb bzw. unterhalb der Ebene des Butadiensystems (*syn*) oder eine oberhalb und die andere unterhalb (*anti*) liegen, kann dem NOESY-Spektrum nicht entnommen werden.

Bei den Monobromiden konnte anhand der DEPT- und ^1H NMR-Spektren eine Bromierung einer der beiden terminalen Doppelbindungen festgestellt werden. Das Massenspektrum und die unsymmetrischen NMR-Spektren zeigen, dass das Edukt nur einmal bromiert wurde. Im NMR-Spektrum lassen sich die Signale von drei verschiedenen Bromierungsprodukten erkennen, wobei die beiden Hauptkomponenten ungefähr im Verhältnis 40 : 60 auftreten²¹.

Als erstes werden die NMR-Daten des größten Bestands teils der Produktmischung näher betrachtet. Die Zuordnung der Konfiguration der terminalen Doppelbindung, an welcher die Bromierung stattgefunden hat, kann hier nicht auf der bisherigen Art und Weise durch das NOESY-Spektrum erfolgen. Die Ursache ist, dass sich sowohl in *Z*- als auch *E*-Konfiguration *tert*-Butylgruppen mit einer chemischen Verschiebung von 1.18 ppm in enger Nachbarschaft befinden. Ein Vergleich der chemischen Verschiebung des zum Bromatom in direkter Nachbarschaft befindlichen Protons 11-H (6.39 ppm) mit der chemischen Verschiebung der Protonen 11/16-H bei den Dibromiden (*syn*-**122**: 6.43 ppm, *anti*-**122**: 6.40 ppm) kann hier weiterhelfen. Die chemischen Verschiebungen sind praktisch identisch, weshalb die betrachtete Doppelbindung ebenfalls in der *Z*-Konfiguration vorliegen muß. Das NOESY-Spektrum der Reaktionsmischung ist schwierig auszuwerten, da es sehr viele Kreuzsignale gibt. Man kann aber erkennen, dass es Kreuzsignale zwischen dem Proton 5-H und den Protonen der *tert*-Butylgruppen 1-H und 15-H, sowie dem Proton 6-H und den Protonen der *tert*-Butylgruppe 10-H gibt. Dies kann nur der Fall sein, wenn sowohl Doppelbindung 4 als auch Doppelbindung 6 *Z*-Konfiguration besitzen.

Der zweit größte Bestandteil der Produktmischung besitzt in den NMR-Spek-

²¹Das Verhältnis wurde aus dem ^1H NMR-Spektrum bestimmt

tren ähnliche chemische Verschiebungen, wie der Hauptbestandteil. Ein Kreuzsignal im NOESY-Spektrum zwischen 11-H und 1-H zeigt, dass die Doppelbindung, an welcher die Bromierung stattgefunden hat, Z-Konfiguration besitzt. Weiterhin ist dem NOESY-Spektrum zu entnehmen, dass Kreuzsignale zwischen 5-H und den Protonen der *tert*-Butylgruppen 10-H und 13-H, sowie dem Proton 6-H mit den Protonen der *tert*-Butylgruppen 1-H und 15-H vorkommen. Diese Kreuzsignale können nur auftreten, wenn Doppelbindung 4 und 6 Z-Konfiguration aufweisen. Bei den beiden Hauptbestandteilen handelt es sich also um Diastereomere.

Der Nebenbestandteil unterscheidet sich gegenüber den anderen beiden Bromierungsprodukten in den chemischen Verschiebungen. Die Doppelbindung, an welcher die Bromierung erfolgte, besitzt wieder Z-Konfiguration, da im NOESY-Spektrum ein Kreuzsignal zwischen 11-H und den Protonen der *tert*-Butylgruppe 1-H zu beobachten ist. Doppelbindung 4 besitzt dagegen *E*- und Doppelbindung 6 Z-Konformation, was im NOESY-Spektrum an den Kreuzpeaks zwischen 6-H und 15-H, 5-H und 1-H, sowie 5-H und 10-H ersichtlich ist.

Allgemein kann man sagen, dass sich die Bromierung von **58** von den Bromierungen der anderen Tetraene durch das Auftreten eines Reaktionsproduktes mit isomerisierter Doppelbindung unterscheidet. Folglich müssen sich die Reaktionen mechanistisch unterscheiden.

Bei der Bromierung von **58** findet als erster Schritt ein elektrophiler Angriff von Brom statt. Der Angriff erfolgt wahrscheinlich wieder an einer der beiden terminalen Doppelbindungen, da diese leichter zugänglich sein sollten. Der postulierte elektrophile Angriff an den terminalen Doppelbindungen steht mit dem Ergebnis der Hydrierung von **58** im Einklang (siehe Kapitel 5.3.3, S. 101).

Als Zwischenstufe erwartet man bei elektrophilem Angriff an einer terminalen Doppelbindung ein Bromoniumion, da die positive Ladung wahrscheinlich nicht durch Delokalisation stabilisiert werden kann. Die Struktur des ionischen Intermediats **123** wurde am Beispiel für die Bromierung von *syn*-**58** durch semiempi-

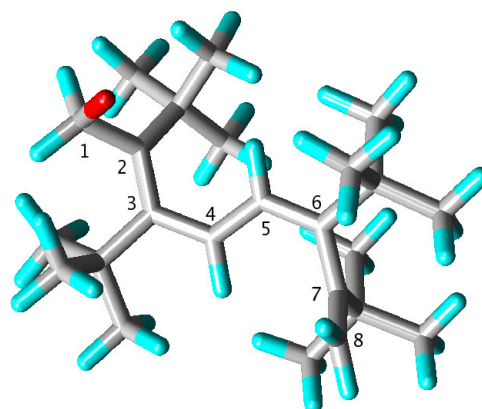


Abbildung 25: PM3-optimierte Struktur eines bei der Bromierung von *syn*-**58** ionischen Intermediats **123**; Startgeometrie: Bromoniumion

rische Berechnungen ermittelt. Die PM3-optimierte Struktur²², bei Verwendung eines Bromoniumions als Startgeometrie, ist in Abbildung 25 dargestellt und die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 15 aufgelistet. Wie bei der Bromierung von (5*Z*,7*Z*)-**55** handelt es sich bei der PM3-optimierten Struktur nicht mehr um ein Bromoniumion, sondern um ein “offenes” Carbeniumion (**123**). Durch Vergrößerung des Diederwinkels C1-C2-C3-C4 auf ca. 136° erhöht sich die Konjugation mit dem mittleren π -System, weshalb die positive Ladung besser delokalisiert werden kann. Man sieht das auch an den Bindungslängen. Die Bindun-

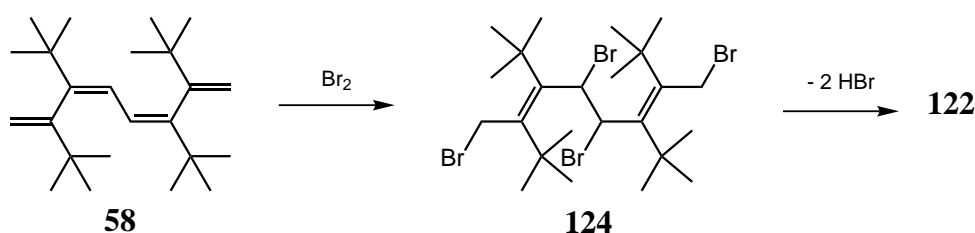
C1-C2	1.475	C2-C3	1.400	C3-C4	1.403
C4-C5	1.409	C5-C6	1.374	C6-C7	1.470
C7-C8	1.337	C1-Br	1.961	C2-Br	2.690
C5-C6-C7-C8	-100.9°	C1-C2-C3-C4	-135.6°		

Tabelle 15: Bindungslängen [Å] und -winkel von **123**

²²Software: Gamess

gen C2-C3, C3-C4 und C4-C5 sind ungefähr gleich lang und liegen betragsmäßig zwischen einer Doppel- und einer sp^2 - sp^2 -Einfachbindung. Die Bindung C5-C6 scheint weniger stark in die Delokalisation der positiven Ladung mit einbezogen zu sein, da ihre Länge kleiner ist und eher einer Doppelbindung entspricht.

Bei der Bromierung von **55** wurde erwähnt, dass das dabei gebildete allylische Kation eine hohe Racemisierungsbarriere besitzt und somit *E,Z*-Isomerisierungen erschwert sind. Bei der hier auftretenden Zwischenstufe **123** ist die positive Ladung aber über eine größere Anzahl von Atomen verteilt. Außerdem ist die Doppelbindung C5-C6 weniger stark an der Stabilisierung der positiven Ladung beteiligt, da sie länger ist. Vermutlich sind dies die Ursachen, dass es hier zu einer *E,Z*-Isomerisierung kommt. Die Barriere für die Drehung um die C4-C5 Bindung sollte nämlich deutlich kleiner sein als bei allylischen Kationen.



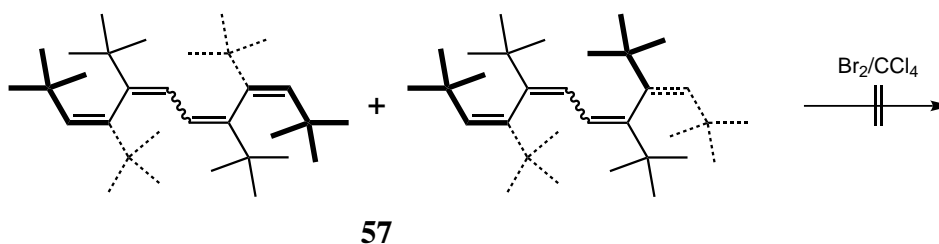
Falls der Angriff eines Bromidions bei diesem Molekül möglich ist, könnte es nach einer zweifachen 1,4-Addition zur Bildung eines Tetrabromides **124** kommen. Dieses Tetrabromid ist weniger stabil als die Dibromide **122** und kann durch Abspaltung von zwei Molekülen Bromwasserstoff zu dem beobachteten Produktgemisch reagieren. PM3-Berechnungen²³ zufolge sind die Dibromide ca. 23 kJ/mol stabiler als ein Tetrabromid **124**.

Das Auftreten eines Tetrabromids **124** konnte nicht bewiesen werden. Die Abspaltung zweier Protonen unter Wiederherstellung des ursprünglichen Tetraengerüsts, analog zu den Bromierungen von **89** und **91**, wäre alternativ möglich. Bei der Hydrierung von **58** reagierten lediglich die terminalen Doppelbindungen. Der mittlere Dienteil des Moleküls konnte selbst unter harten Reaktionsbedingungen

²³Software: Gamess

nicht zur Reaktion gebracht werden. Wenn man dieses Ergebnis berücksichtigt, ist das Auftreten eines Tetrabromides **124** aus sterischen Gründen unwahrscheinlich.

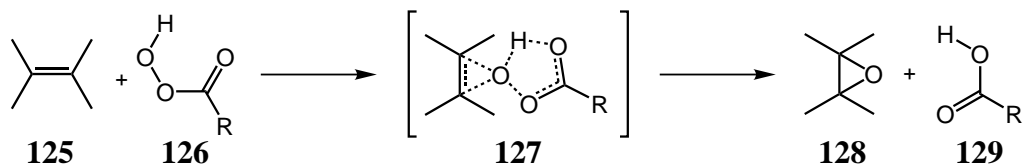
5.1.4 Bromierung von **57**



Tetraen **57** dagegen ist chemisch inert und lässt sich nicht einmal beim Erhitzen (76 °C) zur Reaktion bringen. Dies kann durch Abschirmung der Doppelbindungen durch die *tert*-Butylgruppen erklärt werden.

5.2 Epoxidierungen

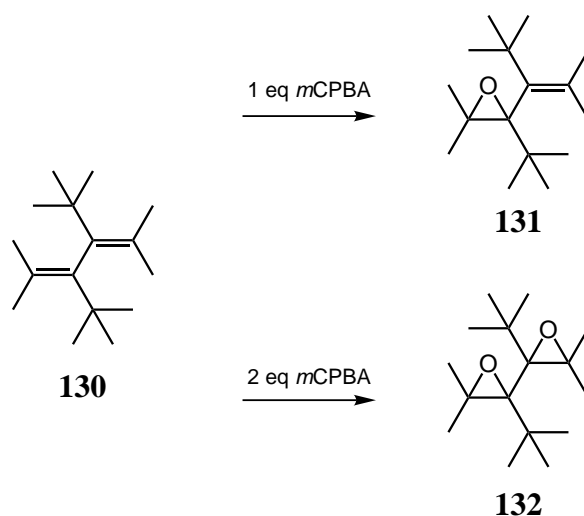
Die für Epoxidierungen von Olefinen am häufigsten verwendeten Reagenzien sind Peroxycarbonsäuren. *m*-Chlorperbenzoesäure ist dabei besonders geeignet, da sie recht stabil ist.



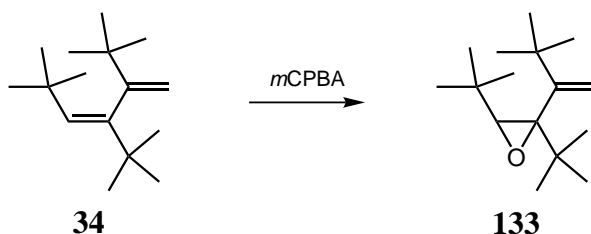
Epoxidierungen mit Persäuren **126** verlaufen konzertiert und stereospezifisch *syn*. Der Mechanismus wurde als erstes von Bartlett^[71] vorgeschlagen und wird wegen des planaren Übergangszustandes **127** auch als “butterfly” Mechanismus bezeichnet. Die Persäure **126** reagiert dabei als Elektrophil. Dies erklärt, warum Substituenten an der Doppelbindung die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Elektronendonatoren erhöhen und Elektronenakzeptoren erniedrigen die Reaktionsgeschwindigkeit.

Ein weiteres, häufig verwendetes Epoxidierungsreagenz ist Dimethyldioxiran. Epoxidierungen mit diesem Reagenz verlaufen unter milden, pH-neutralen Bedingungen und ermöglichen dadurch auch den Zugang zu empfindlichen Epoxiden.

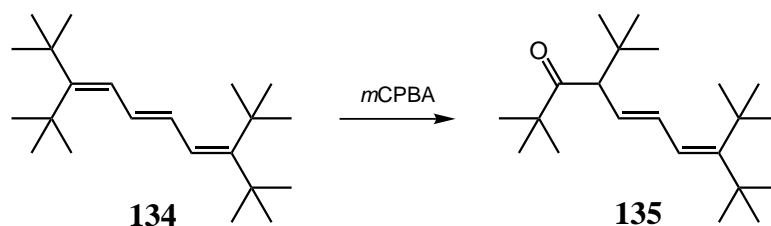
Für die Epoxidierung von nicht planaren Dienen und linear konjugierten Oligoenen sollen im Folgenden ausgewählte Beispiele aus der Literatur vorgestellt werden.



Hopf et. al.^[25] haben Epoxide von verschiedenen orthogonalen Dienen dargestellt. Bei der Epoxidierung von **130** führt die Verwendung von einem Äquivalent *m*CPBA zum Monoepoxid **131** und die Verwendung von zwei Äquivalenten zum Bisepoxid **132**. Die Epoxidierung verläuft hier völlig analog zur Epoxidierung von Alkenen, allerdings ist die Stereochemie von **132** noch nicht geklärt.

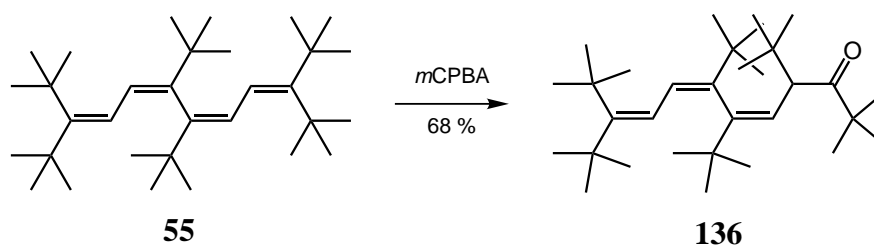


Das bereits häufiger erwähnte Dien **34** lässt sich mit *m*CPBA zum Monoepoxid **133** epoxidieren.^[26] Eine Epoxidierung zum Bisepoxid ist hier im Gegensatz zu Dien **130** nicht aufgetreten.



Epoxidierungen können auch von Umlagerungsreaktionen begleitet sein. Die Epoxidierung des linear konjugierten Triens **134** führt durch das Vorhandensein der *tert*-Butylgruppen über eine pinakolartige Umlagerung zum Keton **135**.^[17]

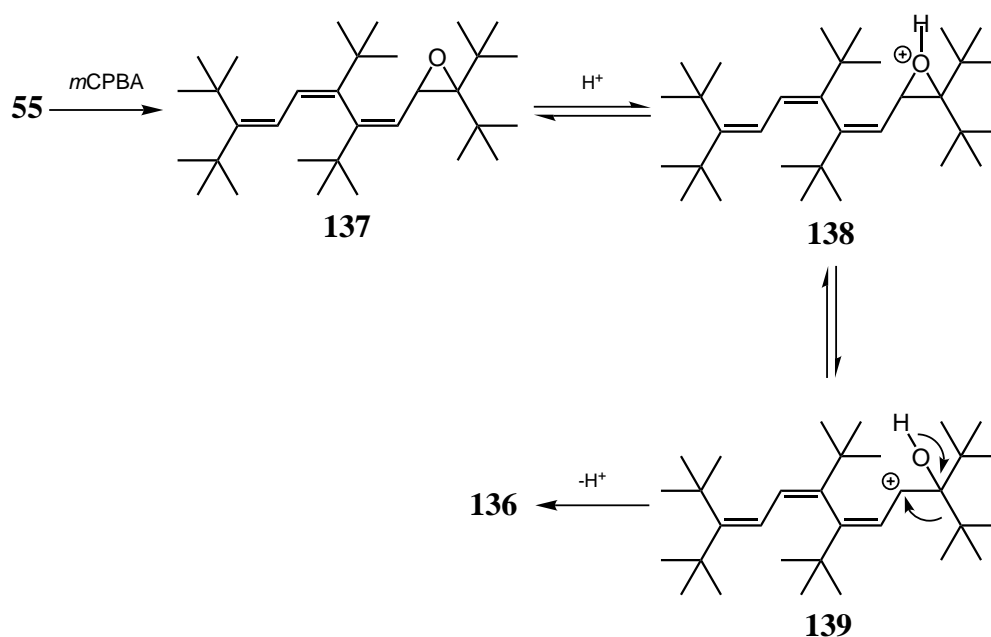
5.2.1 Epoxidierung von (5*Z*,7*Z*)-**55**



Die Reaktion von Tetraen (5*Z*,7*Z*)-**55** mit *m*CPBA ist, analog zu Trien **134**, von einer Umlagerungsreaktion begleitet. Somit konnte kein Epoxid isoliert werden, sondern ein zu **135** analoges Keton **136**. Das Reaktionsprodukt besitzt eine chirale Achse und ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und kann somit in Form zweier Diastereomere vorkommen. Bei der Reaktion sind beide möglichen Diastereomere im Verhältnis 90 : 10 entstanden²⁴, welche durch Säulenchromatographie getrennt werden konnten.

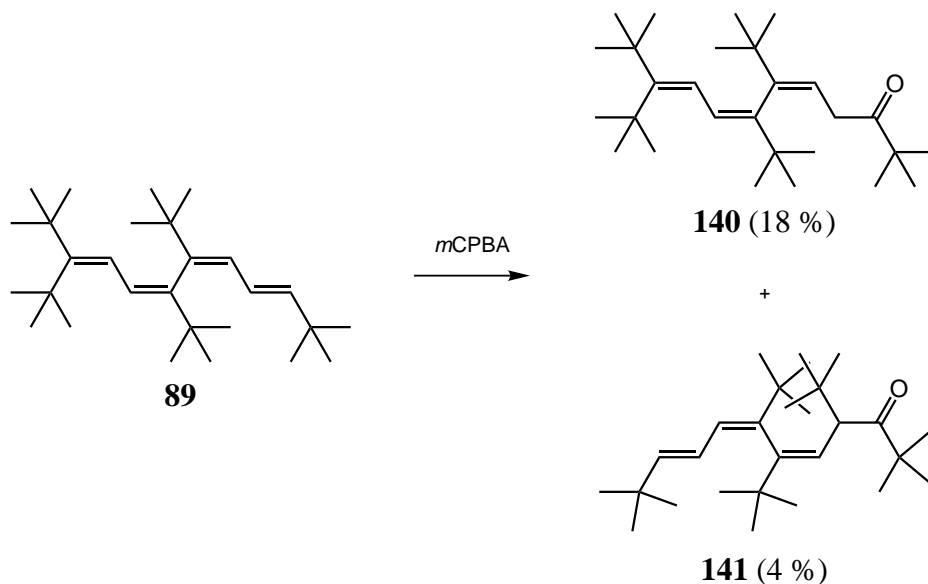
Das Vorhandensein einer Ketogruppe ist im ^{13}C NMR-Spektrum an einem quartären Kohlenstoffatom mit einer chemischen Verschiebung von ca. 220 ppm erkennbar. Das IR-Spektrum bestätigt dies durch das Auftreten einer Ketobande bei ca. $\tilde{\nu} = 1690\text{ cm}^{-1}$. Die Kreuzsignale im NOESY-Spektrum (siehe Anhang) zwischen dem Proton 4-H und den Protonen der *tert*-Butylgruppen 1-H, 14-H und 16-H bestätigen die Struktur der Verbindung.

²⁴Verhältnis wurde aus dem ^1H NMR-Spektrum vor der Auftrennung bestimmt



Das erhaltene Reaktionsprodukt kann durch eine Epoxidierung an einer der beiden terminalen Doppelbindungen erklärt werden. Der elektrophile Angriff von *m*CPBA erfolgt, analog der Bromierungen, an einer der terminalen Doppelbindungen, weil dort die Orbitallappen des HOMO am leichtesten zugänglich sind (Abbildung 22, S. 75). Anschließend erfolgt eine säurekatalysierte Öffnung des gebildeten Epoxids **137**. Das dabei entstandene Carbeniumion **139** kann sich durch eine Pinakol-Umlagerung stabilisieren, wobei eine *tert*-Butylgruppe wandert.

Eine Möglichkeit zur Darstellung von Epoxiden könnte die Epoxidierung mit DMD bieten, weil hierbei keine Säure freigesetzt wird. Bei Epoxidierungsversuchen von (5*Z*,7*Z*)-**55** mit DMD und mit *in situ* erzeugtem DMD konnte jedoch keine Umsetzung erreicht werden.

5.2.2 Epoxidierung von **89** und **91**

Die Epoxidierung von **89** führt zu zwei unterschiedlichen Ketonen und verläuft analog zur Epoxidierung von (5*Z*,7*Z*)-**55**. Der einzige Unterschied ist, dass hier zwei unterschiedlich substituierte terminale Doppelbindungen für die Reaktion zur Verfügung stehen.

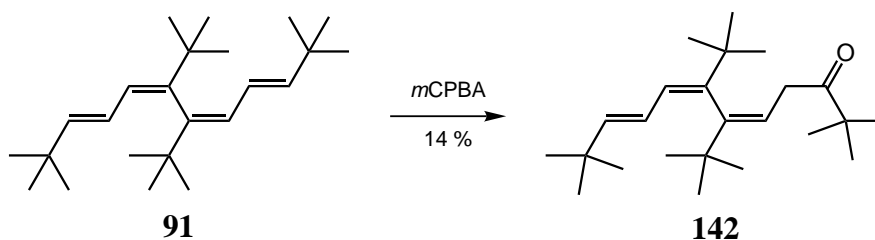
Bei Epoxidierung der höher substituierten terminalen Doppelbindung erfolgt, wie bei **55**, eine Umlagerung unter Wanderung einer terminalen *tert*-Butylgruppe zu **141**. Analog zu **136** besitzt **141** zwei stereogene Elemente, weshalb die Substanz als Mischung zweier Diastereomeren im Verhältnis 10 : 90 vorkommt²⁵. Eine Trennung der Diastereomere blieb jedoch ohne Erfolg.

Wenn die weniger substituierte Doppelbindung epoxidiert wird, wandert anstatt einer *tert*-Butylgruppe ein Proton, was in **140** resultiert. Obwohl die Epoxidierung der höher substituierten Doppelbindung aufgrund elektronischer Effekte schneller stattfinden sollte, geht das Hauptprodukt, Keton **140**, aus der Epoxidierung der weniger substituierten Doppelbindung hervor. Der sterische Effekt einer zusätzlichen *tert*-Butylgruppe überwiegt hier offenkundig den elektronischen Effekt. Da **140** nur ein Chiralitätselement enthält, fällt es als Racemat an.

²⁵Verhältnis wurde aus dem ¹H NMR-Spektrum bestimmt

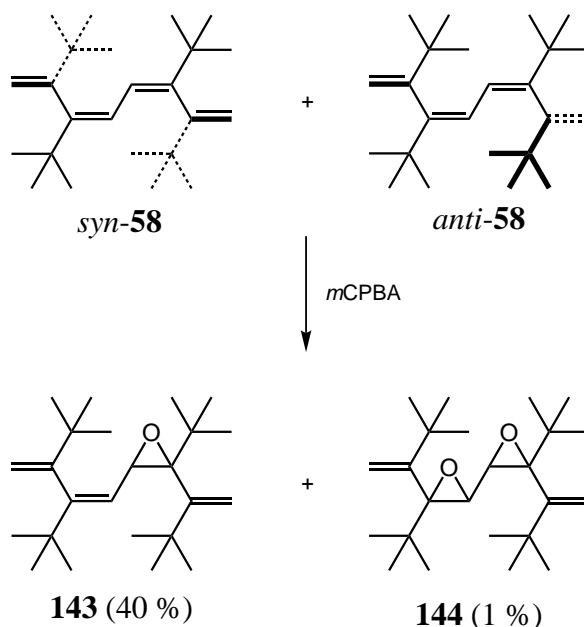
141 und **136** unterscheiden sich durch das Fehlen einer terminalen *tert*-Butylgruppe, wodurch ein Teil des Moleküls identisch ist. In den NMR-Spektren der beiden Verbindungen liegen die chemischen Verschiebungen in dem identischen Molekülteil, an dem die Reaktion stattgefunden hat, sehr dicht beieinander. Die spektroskopischen Daten (Ketogruppe bei $\delta = 214$ ppm im ^{13}C NMR-Spektrum und Ketobande bei $\tilde{\nu} = 1709\text{ cm}^{-1}$) bestätigen die Struktur von **141**.

Bei **140** fallen im ^{13}C NMR-Spektrum die charakteristischen Signale eines Carbonylkohlenstoffatoms bei $\delta = 214$ ppm und einer CH_2 -Gruppe mit $\delta = 38$ ppm auf. Im IR-Spektrum findet man eine Ketobande bei $\tilde{\nu} = 1691\text{ cm}^{-1}$. Die Position der CH_2 -Gruppe innerhalb des Moleküls ist durch die identischen Kopplungskonstanten von 4-H und 5-H gesichert.



Auch die Epoxidierung von **91** ist mit einer Umlagerung verbunden. Als Reaktionsprodukt erhält man wieder ein Keton, das analog zu **140**, durch die Wanderung eines Protons zustande kommt.

142 und **140** unterscheiden sich ausschließlich durch eine terminale *tert*-Butylgruppe. Für den identischen Teil des Moleküls liegen die chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren dicht beieinander. Die spektroskopischen Daten bestätigen somit die Struktur von **142** (Ketogruppe bei $\delta = 214$ ppm und CH_2 -Gruppe bei $\delta = 38$ ppm im ^{13}C NMR-Spektrum, sowie Ketobande bei $\tilde{\nu} = 1710\text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum).

5.2.3 Epoxidierung von **58**

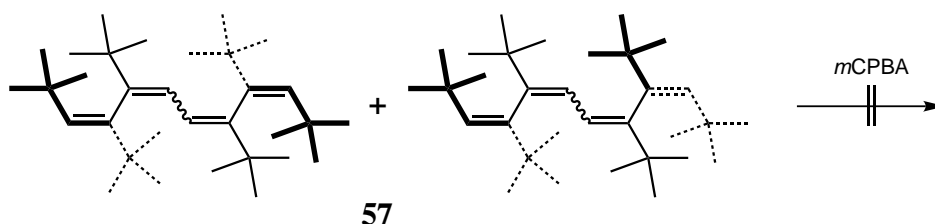
Im Gegensatz zu den vorherigen Reaktionen, findet bei der Epoxidierung von **58** keine Umlagerungsreaktion statt, so dass es erstmals möglich war, ein Epoxid zu erhalten. Außerdem erfolgt die Reaktion nicht an den terminalen Doppelbindungen, sondern am Dienteil des Eduktes. Bei Bromierung und Hydrierung von **58** erfolgte die Reaktion an den terminalen Doppelbindungen, da sie leichter zugänglich sind. Bei der Epoxidierung hat die Reaktion dagegen an dem mittleren Diensystem stattgefunden, da diese Doppelbindungen “elektronenreicher” sind. Als Reaktionsprodukt konnte mit *m*CPBA als Epoxidierungsreagenz ein öliges Diastereomerengemisch des Monoepoxids und festes Bisepoxid isoliert werden. Es konnten Mono- und Bisepoxid getrennt werden, aber nicht das Diastereomerengemisch der Mono- bzw. Bisepoxide.

Die GC/MS-Analyse des Monoepoxids **143** weist auf drei verschiedene Substanzen hin, bei denen eine Doppelbindung epoxidiert wurde ($m/z = 346$). In den NMR-Spektren konnten lediglich die Signale der Hauptkomponente zugeordnet werden. Die Entstehung eines Epoxides kann man im IR-Spektrum am Fehlen einer Ketobande zugunsten einer für Epoxide typischen Bande bei $\tilde{\nu} = 1257 \text{ cm}^{-1}$

erkennen. Die Epoxidierung an dem mittleren Dienteil des Edukts ist in den NMR-Spektren an den Signalen von zwei terminalen Doppelbindungen und einer weiteren Doppelbindung ersichtlich. Das UV-Spektrum bestätigt dies durch das bei $\lambda_{\max} = 196 \text{ nm}$ liegende Absorptionsmaximum.

Für den Fall der Bisepoxide sind im NMR-Spektrum die Signale von zwei verschiedenen Bisepoxiden vorhanden, wobei die Signale einer Komponente eine sehr geringe Intensität besaßen (Verhältnis ca. 3 : 97). Aus diesem Grund konnte lediglich der Hauptbestandteil charakterisiert werden. In den NMR-Spektren kann man sehen, dass die Signale der terminalen Doppelbindungen immer noch vorhanden sind. Außerdem deuten die Anzahl der Signale auf ein symmetrisches Molekül hin. Im IR-Spektrum tritt anstatt einer Ketobande, eine für Epoxide typische Bande bei $\tilde{\nu} = 1263 \text{ cm}^{-1}$ auf. Auch das bei $\lambda_{\max} = 191 \text{ nm}$ liegende Absorptionsmaximum im UV-Spektrum spricht für eine Epoxidierung an den mittleren Doppelbindungen.

5.2.4 Epoxidierung von 57



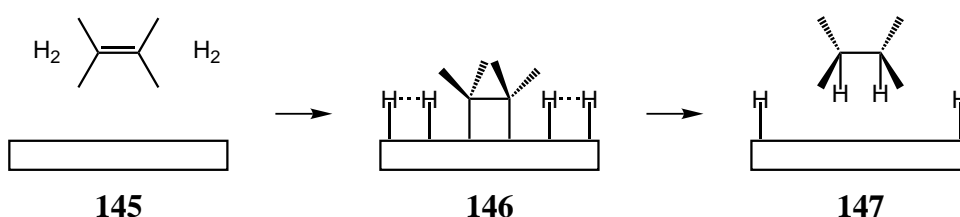
Das Tetraen **57** verhält sich wie bei der Bromierung chemisch inert. Die Doppelbindungen sind auch für eine Reaktion mit *m*CPBA durch die *tert*-Butylgruppen zu sehr abgeschirmt.

5.3 Hydrierungen

Eine weitere klassische Reaktion von Doppelbindungen ist die Hydrierung. Bei vollständiger Hydrierung der dargestellten Tetraene würde man stark verzweigte

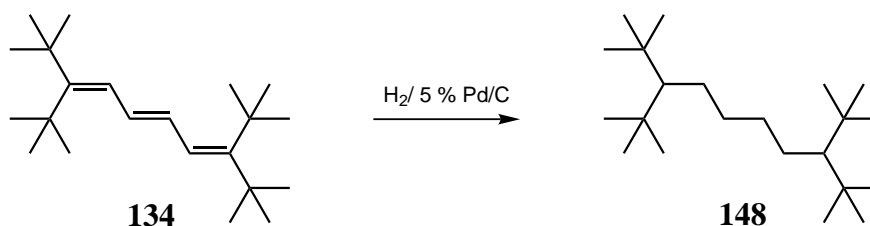
Kohlenwasserstoffe erhalten, welche auch von theoretischem Interesse sind.^[72] Außerdem könnten diese vollständig abgesättigten Verbindungen noch eine nicht planare Struktur besitzen und dadurch chiral sein.

Falls keine vollständige Absättigung der Moleküle möglich ist, gibt das Hydrierungsprodukt Aufschluss über die unterschiedliche Zugänglichkeit der Doppelbindung und den Mechanismus der Hydrierung.

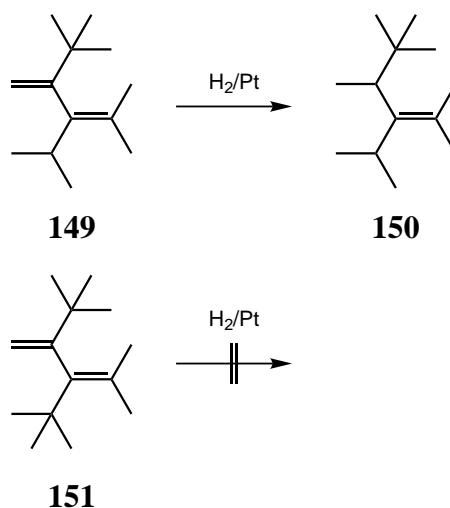


Bei der katalytischen Hydrierung an heterogenen Übergangsmetallen wird bekanntlich zuerst Wasserstoff an der Metalloberfläche adsorbiert, wobei die Bindung zwischen den Wasserstoffatomen zugunsten einer Metall-Wasserstoff-Bindung gelöst wird. Das Alken bindet ebenfalls an die Metalloberfläche (**146**) und insertiert zweimal in eine Metall-Wasserstoff-Bindung. Anschließend wird der gesättigte Kohlenwasserstoff desorbiert (**147**). Bei diesen stark vereinfacht dargestellten Vorgängen^[62] kann man deutlich erkennen, dass Hydrierungen normalerweise unter *syn*-Addition verlaufen. Außerdem sind sterisch anspruchsvolle Alkene weniger reaktiv, da das Olefin mit der Metalloberfläche bindende Wechselwirkungen eingehen muß.

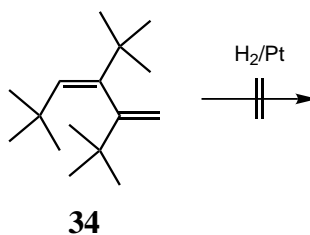
Wie sich konjugierte Oligoene und nicht konjugierte, orthogonale Diene bei der Hydrierung verhalten, soll anhand von ausgewählten Beispielen gezeigt werden.



Das konjugierte Trien **134** lässt sich innerhalb von zwei Tagen vollständig absättigen.^[17]



Die Hydrierung der orthogonalen Diene **149** und **151** wird durch die sterischen Effekte der Substituenten stark erschwert. Bei **149** wird selektiv die sterisch weniger gehinderte Doppelbindung hydriert (Reaktionsbedingungen: PtO_2 , Eisessig, 25 °C, 1 bar H_2).^[25] Das höher substituierte Dien **151** konnte unter denselben Reaktionsbedingungen und bei höheren Temperaturen (bis 90 °C) nicht zur Reaktion gebracht werden.

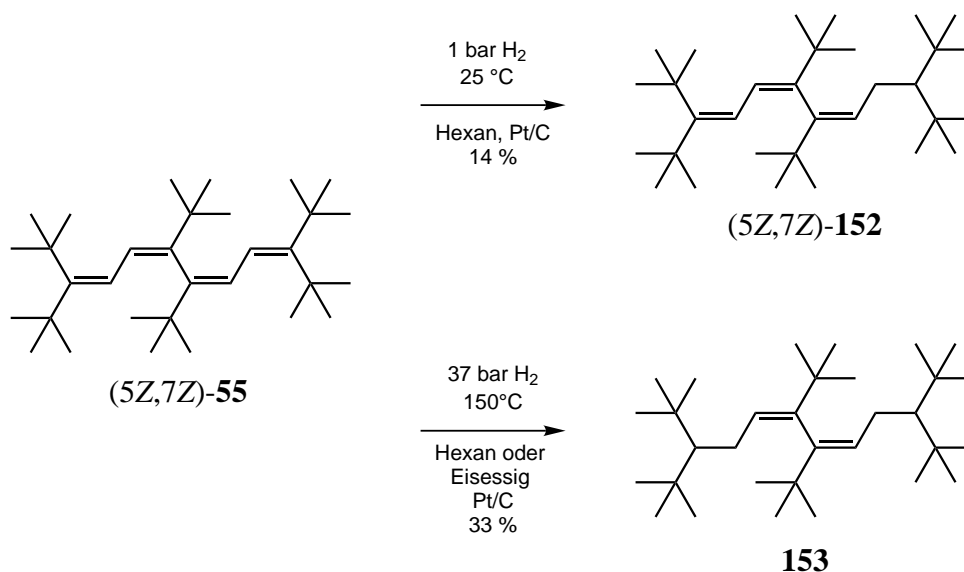


Die Doppelbindungen von **34** sind mindestens genauso schlecht zugänglich, wie bei **151**. Somit ist es nicht verwunderlich, dass selbst unter extrem harten Reaktionsbedingungen (PtO_2 , Eisessig, 100 °C, 250 bar H_2) keine Reaktion stattfand.^[26]

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Tetraene sind, bis auf **51**, sterisch recht anspruchsvoll. Wenn man sie mit den Beispiolverbindungen vergleicht, kann

man davon ausgehen, dass sich die dargestellten Tetraene nicht leicht hydrieren lassen.

5.3.1 Hydrierung von (5Z,7Z)-**55**



Bei der Hydrierung von (5Z,7Z)-**55** wird nach sieben Tagen (1 bar H₂, Katalysator: Pt/C, 25 °C) hauptsächlich nur eine terminale Doppelbindung hydriert. Das Hydrierungsprodukt ist eine Mischung aus (5Z,7Z)-**152** und Spuren einer Substanz, bei welcher zwei Doppelbindungen hydriert sind. Eine Reaktion trat ausschließlich bei Verwendung von Pt/C als Katalysator auf. Mit den Katalysatoren Pd/C oder PtO₂ erhielt man keine Umsetzung. Die Abtrennung von nicht reagiertem Edukt (5Z,7Z)-**55** erforderte eine säulenchromatographische Reinigung, bei der das Kieselgel mit Silbernitrat imprägniert wurde. Analysenreines (5Z,7Z)-**152** konnte durch mehrmaliges Umkristallisieren in Ethanol erhalten werden.

Unter härteren Bedingungen (150 °C, 37 bar H₂) war es möglich, beide terminalen Doppelbindungen zur Reaktion zu bringen. Sowohl bei der Hydrierung in Hexan, als auch bei der Hydrierung in Eisessig wurde **153** als Reaktionsprodukt erhalten, obwohl der Katalysator in Eisessig eine höhere Aktivität besitzt. Eine vollständige Hydrierung von (5Z,7Z)-**55** war also selbst unter diesen har-

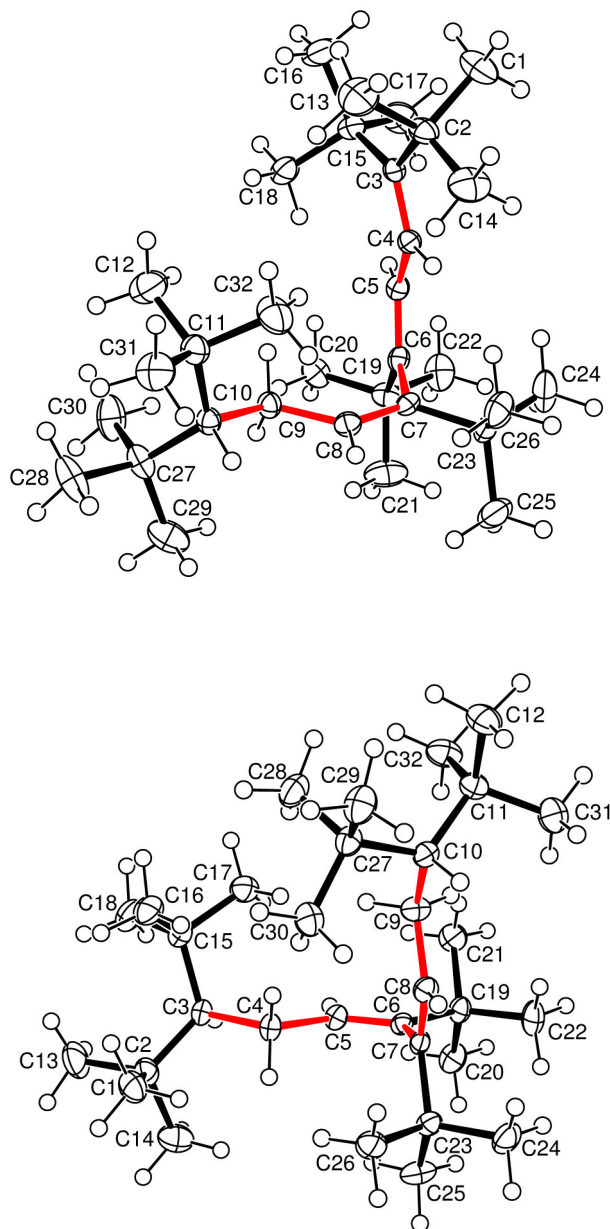
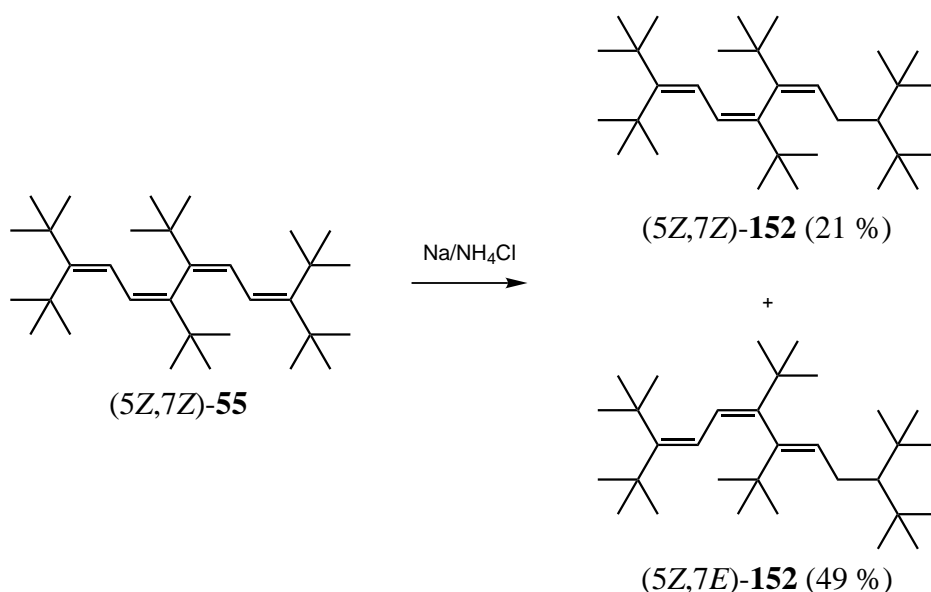


Abbildung 26: Kristallstrukturen der Hydrierungsprodukte von (5*Z*,7*Z*)-**55**;
oben: (5*Z*,7*Z*)-**152** mit einer, unten: **153** mit zwei hydrierten terminalen Doppelbindungen

ten Bedingungen nicht möglich. Die mittleren Doppelbindungen 5 und 7 konnten nicht zur Reaktion gebracht werden. Dies lässt sich, analog zu den vorgestellten Literaturbeispielen, über eine sterische Abschirmung durch die *tert*-Butylgruppen erklären.

Die Struktur beider Hydrierungsprodukte konnte mittels Röntgenstrukturanalyse gesichert werden (Abbildung 26). Geeignete Kristalle wurden durch langsames Kristallisieren in Ethanol erhalten. Beide Verbindungen besitzen noch die orthogonale Geometrie des Eduktes (5*Z*,7*Z*)-**55**. Bei **152** beträgt der Diederwinkel zwischen beiden π -Systemen (C5-C6-C7-C8) 88° und bei **153** 86° . Die zentrale sp^2 - sp^2 -Einfachbindung (C6-C7) ist, wie bei den anderen Molekülen mit orthogonaler Struktur, bei **152** auf 1.504 Å und bei **153** auf 1.507 Å aufgeweitet.



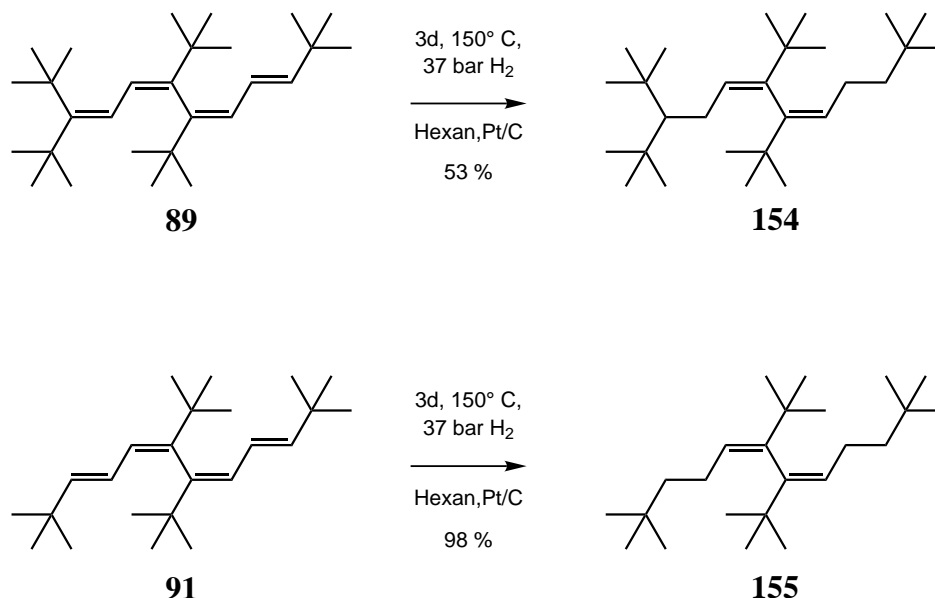
Die Hydrierung von Doppelbindungen kann bei Oligoenen oder Polyenen prinzipiell analog zu Aromaten auch unter birchartigen Reaktionsbedingungen erfolgen.^[73] Wie bei den Aromaten ist durch dieses Verfahren jedoch keine vollständige Absättigung möglich. Bei der Reaktion von (5*Z*,7*Z*)-**55** unter birchartigen Bedingungen konnten zwei Substanzen isoliert werden. (5*Z*,7*Z*)-**152** ist ebenfalls Produkt der Hydrierung von (5*Z*,7*Z*)-**55** bei Raumtemperatur. Bei der anderen Substanz (5*Z*,7*E*)-**152** ist es zur Isomerisierung einer Doppelbindung gekommen,

was durch die Reaktionsbedingungen erklärbar ist. Bei der Reaktion erfolgen zwei Elektronentransfers in antibindende π^* Molekülorbitale. Dies führt zur Reduzierung des Bindungsgrades, was eine Bindungsrotation ermöglicht. Beide Verbindungen konnten durch Säulenchromatographie aufgetrennt werden, wobei es auch hier erforderlich war, das verwendete Kieselgel mit Silbernitrat zu imprägnieren. Neben diesen beiden Hauptbestandteilen ist bei der Reaktion noch eine nicht weiter identifizierbare Mischung mit der Masse 446 aufgetreten, bei welcher zwei Doppelbindungen hydriert wurden.

Aus dem Massenspektrum von (5Z,7E)-**152** ist ersichtlich, dass eine der ursprünglichen Doppelbindungen reduziert wurde. Bei di-*tert*-butylsubstituierten terminalen Doppelbindungen besitzt normalerweise eine der beiden *tert*-Butylgruppen eine chemische Verschiebung im Bereich von 1.35 ppm und die andere im Bereich von 1.2 ppm. Im Bereich von $\delta = 1.35$ ppm ist jedoch nur ein Signal vorhanden und das Zusammenfallen zweier Signale kann ausgeschlossen werden. Das zeigt, dass eine der beiden terminalen Doppelbindungen reduziert wurde. Die Struktur von (5Z,7E)-**152** konnte mit Hilfe des NOESY-Spektrums (siehe Anhang) zugeordnet werden. Die aufgetretenen Kreuzpeaks sind in Tabelle 16 aufgeführt. Das Auftreten dieser Kreuzpeaks kann nur erklärt werden, wenn Doppelbindung 5 Z- und Doppelbindung 7 E-Konfiguration besitzt.

Proton	4-H	5-H	8-H	9-H
Kreuzpeak	1-H, 18-H	14-H, 16-H	10-H, 16-H 12/20-H	12/20-H 18-H

Tabelle 16: Wichtige Kreuzpeaks im NOESY-Spektrum von (5Z,7E)-**152**

5.3.2 Hydrierung von **89** und **91**

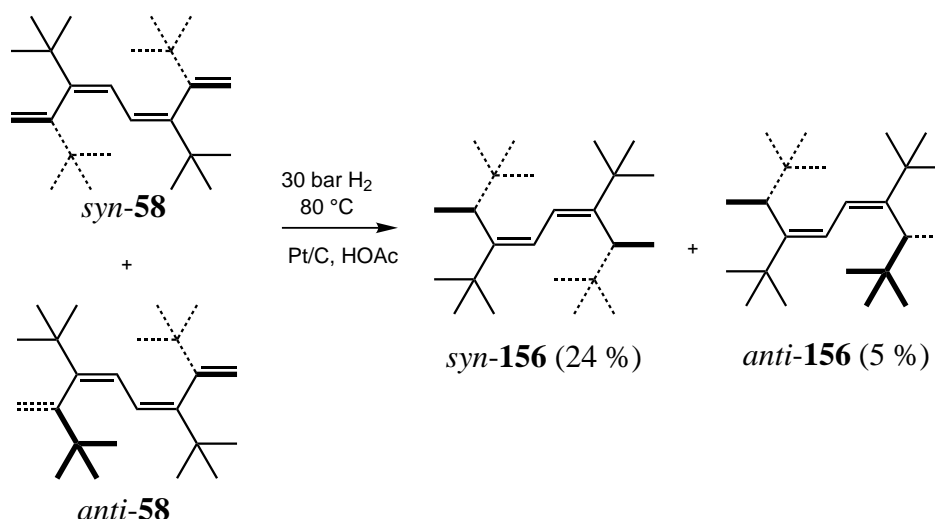
Das Hauptprodukt bei der Hydrierung von **89** bzw. **91** ist eine Verbindung mit zwei hydrierten Doppelbindungen, wie man im Massenspektrum erkennen kann. Bei beiden Reaktionen ist jedoch in sehr geringem Umfang ein Hydrierungsprodukt entstanden, bei dem drei Doppelbindungen hydriert wurden. Da diese höheren Hydrierungsprodukte nicht abgetrennt werden konnten, und die Signale in den NMR-Spektren eine zu geringe Intensität haben, weisen lediglich die GC/MS-Spektren auf ihre Existenz hin.

Die Struktur von **154** ist im Einklang mit den spektroskopischen Daten. Wie bereits erwähnt, besitzt bei di-*tert*-butylsubstituierten terminalen Doppelbindungen eine der beiden *tert*-Butylgruppen eine chemische Verschiebung von ca. 1.35 ppm. In diesem Bereich ist jedoch im ¹H NMR-Spektrum von **154** kein Signal zu finden. Außerdem liegen die Signale von 10-H und 10-C nicht mehr im Olefinbereich. Dies zeigt, dass beide terminale Doppelbindungen hydriert wurden.

Bei **155** kann die Struktur ebenfalls mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gesichert werden. Den NMR-Spektren ist zu entnehmen, dass es sich um eine symmetrische Verbindung handeln muß. Außerdem liegen die Signale von 3/10-H und C-3/10 nicht mehr im Olefinbereich, weshalb beide terminalen Doppelbindungen

hydriert wurden.

5.3.3 Hydrierung von **58**



Bei der Hydrierung des Tetraens **58**, welches zwei chirale Achsen besitzt, erfolgt die Hydrierung an den terminalen Doppelbindungen. Diese sind für eine Reaktion am leichtesten zugänglich. Der Dienteil des Moleküls wurde selbst bei mehrtägiger Hydrierung unter harten Reaktionsbedingungen (Pt/C, Eisessig, 80 °C, 30 bar H₂) nicht angegriffen. Das bei der Hydrierung erhaltene Diastereomengemisch konnte durch Säulenchromatographie, unter Verwendung von mit Silbernitrat imprägniertem Kieselgel, aufgetrennt werden. Für beide Diastereomere wurde die Struktur anhand einer Röntgenstrukturanalyse bewiesen (siehe Abbildung 27). Geeignete Kristalle konnten durch langsames Kristallisieren in Ethanol erhalten werden.

Für *anti-156* konnte lediglich eine qualitative Struktur erhalten werden. Jedoch stehen für *syn-156* sämtliche Strukturdaten zur Verfügung. Nach der Hydrierung ist bei beiden Diastereomeren die nicht planare Struktur des Eduktes erhalten geblieben. Im Vergleich zur Struktur des Dibromides *anti*-(4*Z*,6*Z*)-**122** (siehe S. 80), hat sich bei *syn-156* der Diederwinkel C13-C3-C4-C5 von 88° auf 68° verringert. Außerdem liegen bei *syn-156* die Doppelbindungen C4-C5 und C6-C7 nicht mehr

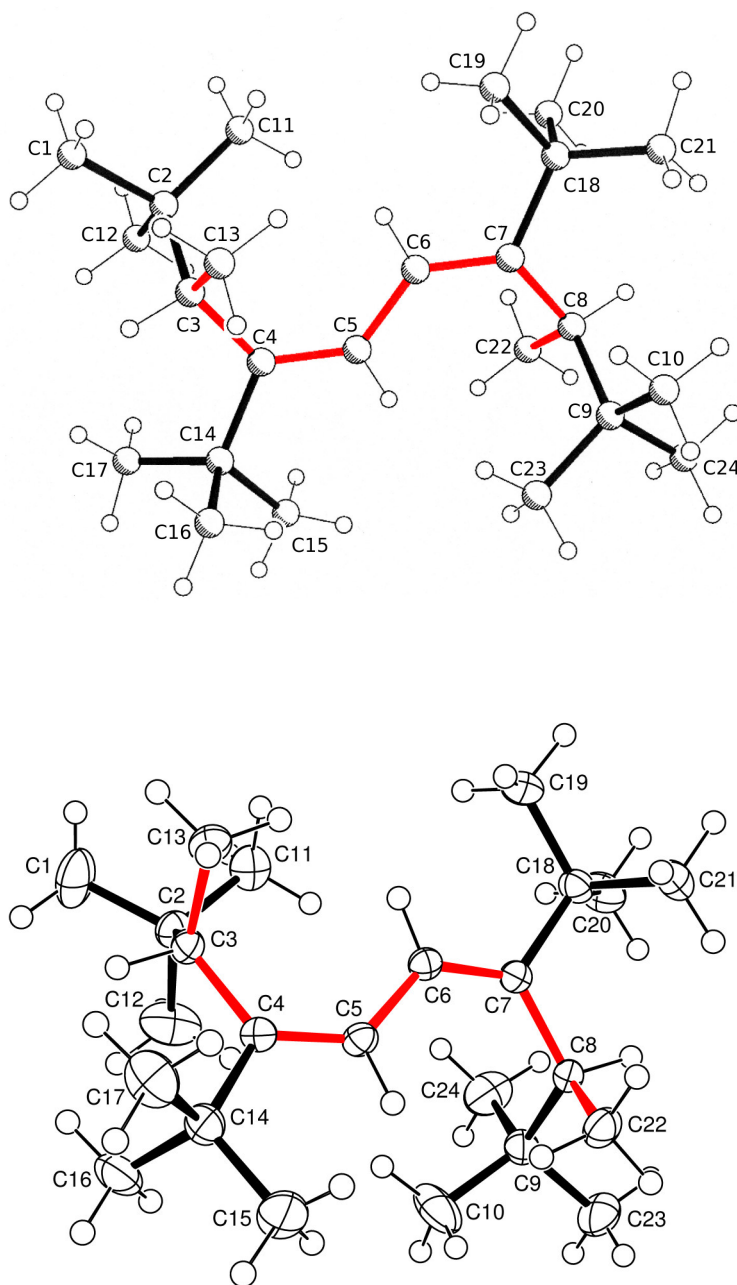
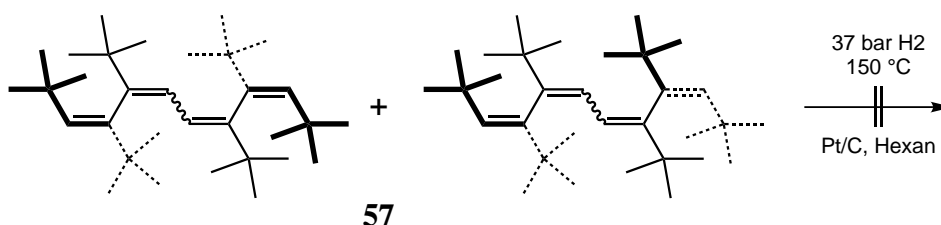


Abbildung 27: Kristallstrukturen der beiden Diastereomere von **156**; oben: *anti*-**156**, unten: *syn*-**156**

exakt in einer Ebene, was an dem Diederwinkel C4-C5-C6-C7 von 167° ersichtlich ist. Jedoch hat diese leichte Deformation noch keine Auswirkungen auf das UV-Spektrum. Die Absorptionsmaxima für *syn*- und *anti*-**156** liegen mit 254 bzw. 256 nm im Bereich von linear konjugierten Dienen (vgl. S. 41, Verbindung **102**: $\lambda_{\max} = 242$ nm).

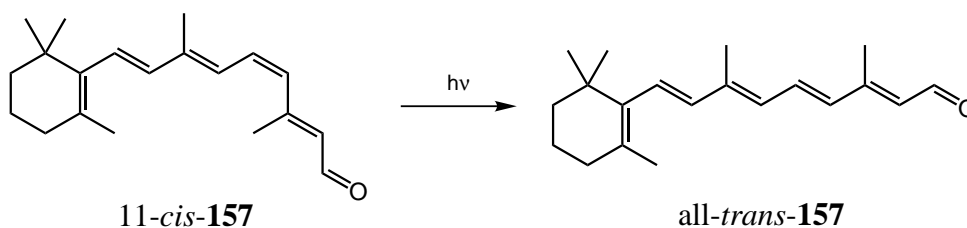
5.3.4 Hydrierung von **57**



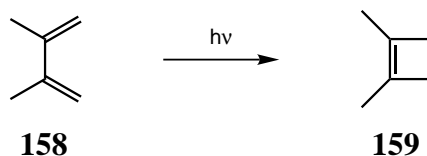
Wie bei den vorherigen Reaktionen, hat sich **57** auch bei den Hydrierungsversuchen unter harten Bedingungen (37 bar H_2 , Katalysator: Pt/C, Lösungsmittel: Hexan, Temperatur: $150^\circ C$, Dauer: 3 Tage) chemisch inert verhalten. Dies zeigt deutlich, wie stark die Doppelbindungen abgeschirmt sein müssen.

5.4 Photochemisches Verhalten

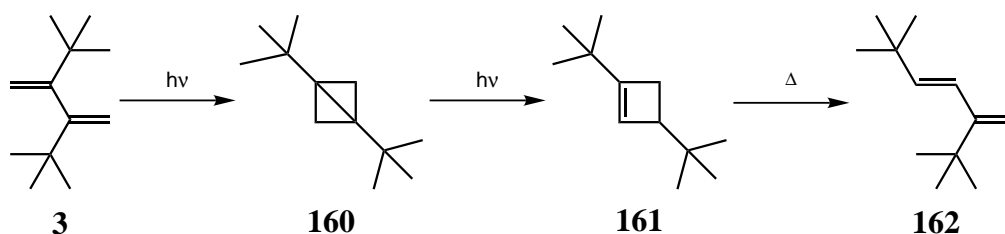
Bei der Anregung einer Doppelbindung durch direkte Bestrahlung oder in Gegenwart von Photosensibilisatoren ändert sich deren Bindungsordnung und Reaktivität. Das ermöglicht zum Beispiel *E,Z*-Isomerisierungen oder elektrocyclische Reaktionen.



E,Z-Isomerisierungen haben nicht nur eine Bedeutung in der Chemie, sondern auch in der Biologie. Die *E,Z*-Isomerisierung von 11-*cis*-Retinal (11-*cis*-**157**) ist verantwortlich für den Sehprozeß. Das *cis*-Retinal ist dabei an das Protein Opsin gebunden. Der Retinal-Protein-Komplex wird als Rhodopsin oder Sehpurpur bezeichnet. Durch die Isomerisierung zum *trans*-Isomeren wird nicht nur die Struktur des Retinals verändert, sondern die Struktur des gesamten Rhodopsin ändert sich, was letztlich zu einem Nervenimpuls führt.^[74]



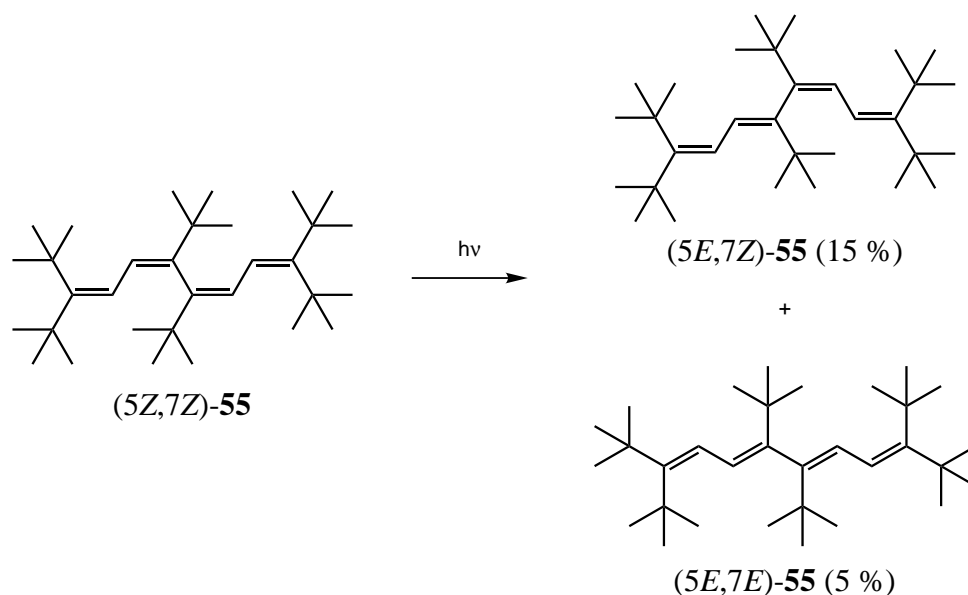
Durch Bestrahlung des konjugierten Butadien-Derivates **158** entsteht in einer electrocyclischen Reaktion das gespannte Cyclobuten **159**.^[75] Photochemische electrocyclische Reaktionen sind allgemein zum Aufbau von hoch gespannten Ringsystemen geeignet.



Das nicht planare **3** unterscheidet sich bei Bestrahlung von dem konjugierten Dien **158**. Hier entsteht ein Bicyclo[1.1.0]butan **160**,^{[76][25]} welches normalerweise höchstens als Nebenprodukt auftritt. Erst nach längerer Bestrahlung bildet sich aus **160** ein Cyclobuten **161**, welches sich thermisch zu **162** öffnen läßt. Theoretische Untersuchungen^[38] haben ergeben, dass die beiden *tert*-Butylgruppen an C2 und C3 die Relaxation des angeregten Zustandes beeinflussen und dadurch zur Bildung des Bicyclobutans **160** führen.

Von Interesse war nun, ob mit orthogonalen Tetraenen analoge photochemische Cycloadditionen möglich sind.

5.4.1 Bestrahlung von (5Z,7Z)-55



Bei der Bestrahlung von (5Z,7Z)-55 wurde kein Cyclisierungsprodukt gefunden, sondern ausschließlich *E,Z*-Isomerisierungsprodukte. Die beiden neu entstandenen Isomeren konnten durch mehrmalige Umkristallisation in Ethanol getrennt werden.

Proton	(5 <i>E</i> ,7 <i>Z</i>)-55	(5 <i>E</i> ,7 <i>E</i>)-55
4-H	1-H, 16-H	1/20-H, 16/18-H
5-H	14-H, 18-H	12/14-H, 16/18-H
8-H	18-H, 12-H	12/14-H, 16/18-H
9-H	16-H, 20-H	1/20-H, 16/18-H

Tabelle 17: Auftretende Kreuzpeaks im H,H-NOESY-Spektrum der beiden Isomeren (5*E*,7*Z*)-55 und (5*E*,7*E*)-55

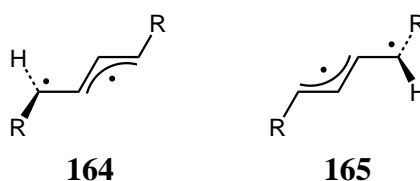
Die Strukturen der Photoisomerisierungsprodukte (5*E*,7*Z*)-55 und (5*E*,7*E*)-55 sind mit Hilfe des NOESY-Spektrums (siehe Anhang) gesichert worden. In Tabelle 17 sind die jeweils aufgetretenen Kreuzpeaks aufgelistet.

	(5Z,7Z)- 55	(5E,7Z)- 55	(5E,7E)- 55	163
E [hartrees]	-1254.25371	-1254.24766	-1254.24363	-1254.17882

Tabelle 18: Mit B3LYP/6-31G* ermittelte absolute Energien^[77]

Nach B3LYP-DFT-Berechnungen²⁶ von Grunenberg^[77] zufolge ist bei **55** das all-Z-Isomer thermodynamisch am stabilsten (Tabelle 18). (5E,7Z)-**55** ist um 16 kJ/mol und (5E,7E)-**55** um 26 kJ/mol weniger thermisch stabil als (5Z,7Z)-**55**. Bei Polyenen sind normalerweise die all-E-Isomere stabiler. Die größere Stabilität des all-Z-Isomeren bei **55** hängt mit den zusätzlichen sterischen Effekten der *tert*-Butylgruppen zusammen.

Die B3LYP-geometrieoptimierten Strukturen beider Photoisomerisierungsprodukte sind in Abbildung 28 dargestellt. Die strukturellen Daten sind denen von (5Z,7Z)-**55** sehr ähnlich. Beide Strukturen besitzen eine orthogonale Geometrie. Der Diederwinkel C5-C6-C7-C8 beträgt bei (5E,7E)-**55** 87° und bei (5E,7Z)-**55** 89°. Die zentrale sp²-sp²-Einfachbindung (C6-C7) ist bei (5E,7E)-**55** auf 1.517 Å und bei (5E,7Z)-**55** auf 1.515 Å aufgeweitet.



Die Isomerisierung von Alkenen und 1,3-Dienen erfolgt normalerweise über ein Diradikal als angeregten Zustand, welches eine um ca. 90° verdrehte Geometrie besitzt.^{[62][78]} Bei 1,3-Dienen handelt es sich bei dem Diradikal um ein Allylmethylen-Diradikal, wodurch pro Photon lediglich eine einzige Doppelbindung isomerisiert werden kann. Bei **55** sollte der angeregte Zustand aufgrund der Nichtplanarität des Moleküls ebenfalls ein Allylmethylen-Diradikal sein. Grunenberg^[77] hat mittels B3LYP-DFT-Berechnungen eine Aktivierungsenergie von

²⁶Software: Gaussian98

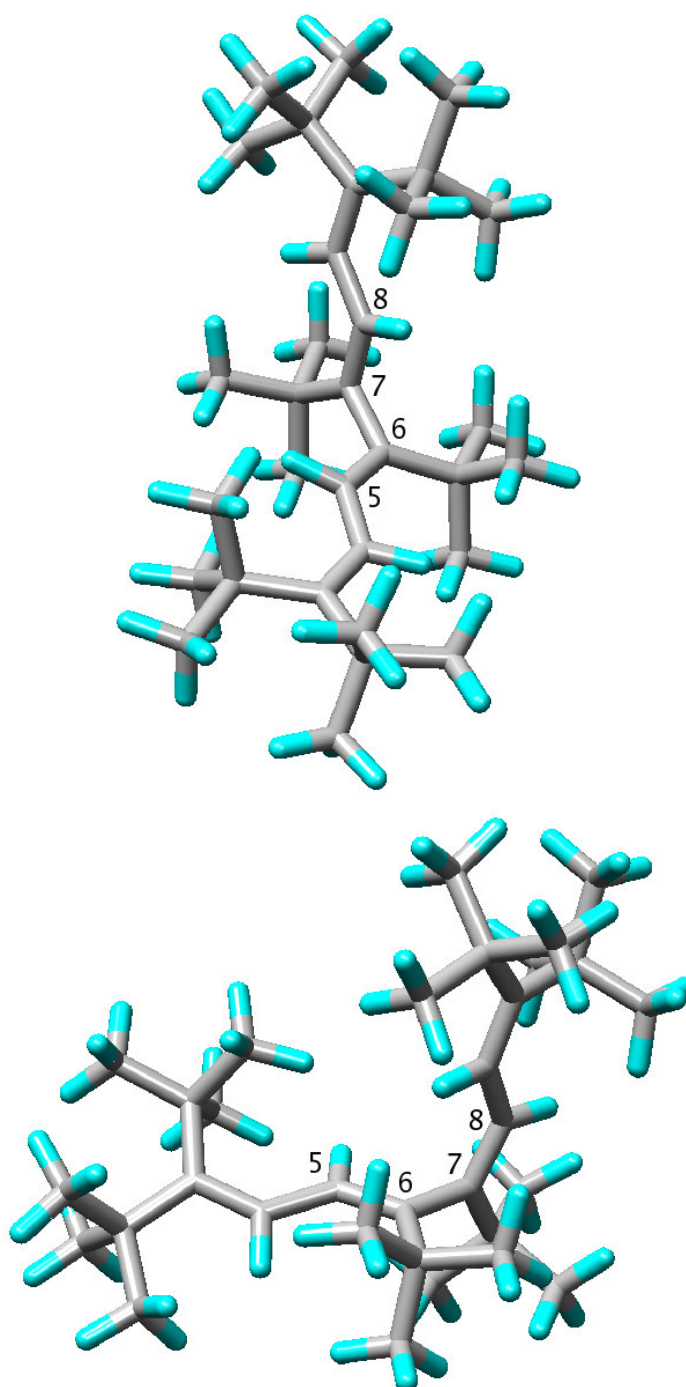


Abbildung 28: B3LYP/6-31G* geometrieoptimierte Strukturen von (5*E*,7*E*)-**55** (oben) und (5*E*,7*Z*)-**55** (unten)

197 kJ/mol für die Isomerisierung von (5Z,7Z)-**55** zu (5E,7Z)-**55** über ein solches Allylmethylen-Diradikal **163** ermittelt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 18 (S. 106) aufgelistet. Der Wert von 197 kJ/mol ist in guter Übereinstimmung mit denen für die Photoisomerisierung von konjugierten Dien- und Trienen üblichen Werte zwischen 167 und 230 kJ/mol.^[78]

Die Struktur von **163** ist in Abbildung 29 dargestellt und die wichtigsten Bindungslängen sind in Tabelle 19 aufgelistet. Die nicht planare Geometrie des Moleküls ist mit einem Diederwinkel C5-C6-C7-C8 von 74° erhalten geblieben. Die Bindung C5-C6 ist um ca. 90° verdreht. Ferner sind die Bindungen C5-C6 und C3-C4 aufgeweitet und die Bindung C4-C5 verkürzt.

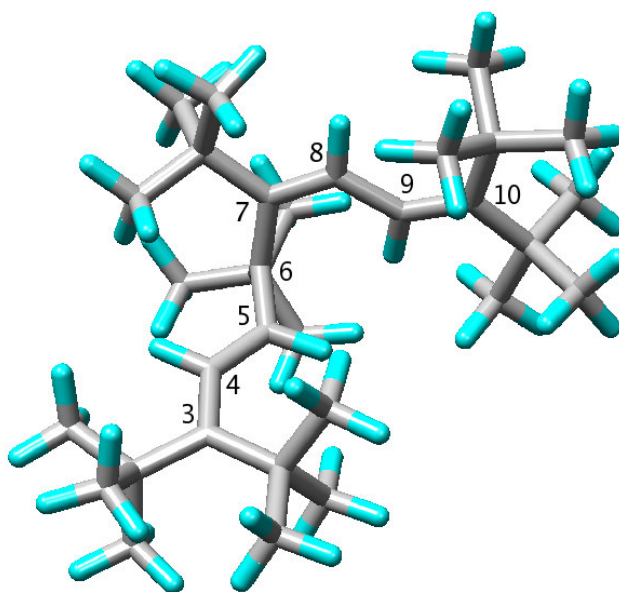
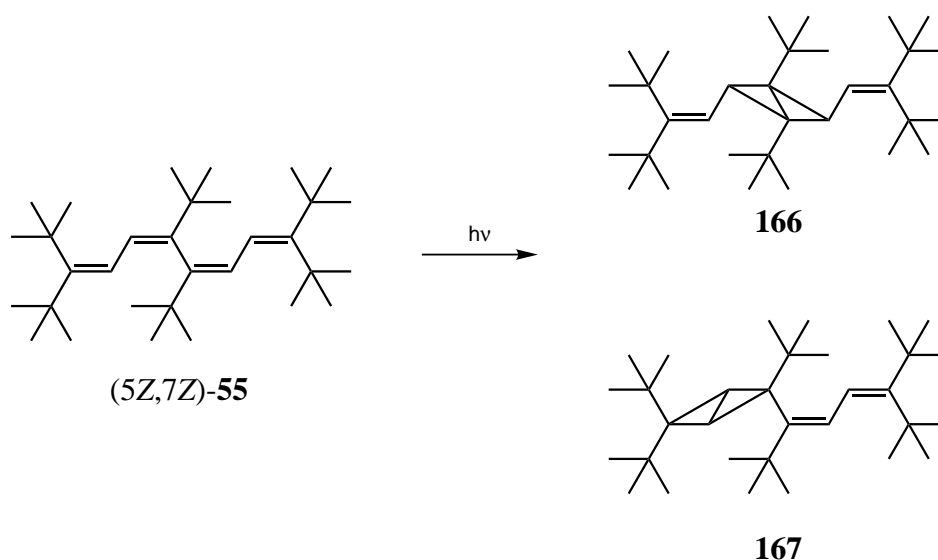


Abbildung 29: B3LYP/6-31G* optimierte Geometrie von **163**^[77]

C3-C4	1.411	C4-C5	1.393	C5-C6	1.484
C6-C7	1.505	C7-C8	1.360	C8-C9	1.462
C9-C10	1.362				

Tabelle 19: Bindungslängen der B3LYP/6-31G* optimierten Struktur von **163** in Å^[77]

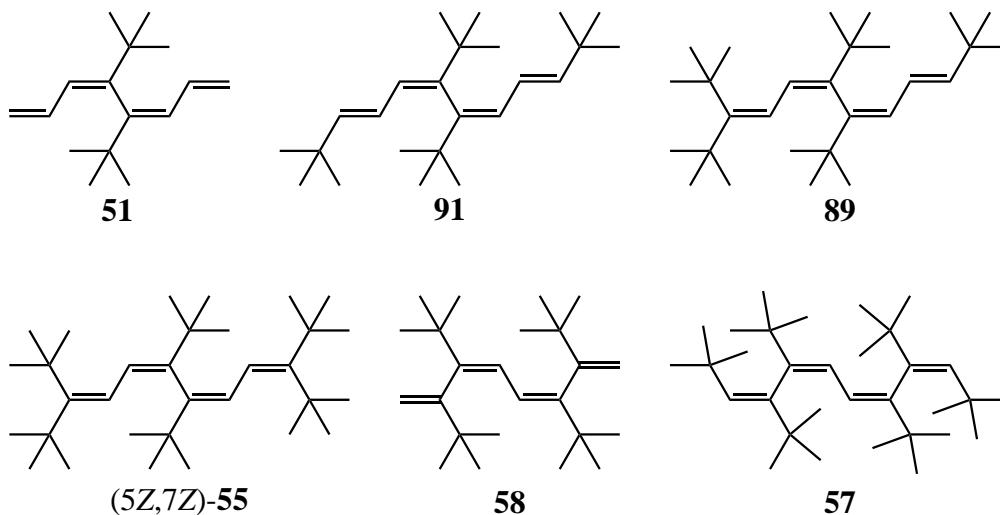


Eine andere Möglichkeit, um zu den Photoisomerisierungsprodukten $(5E,7Z)\text{-55}$ und $(5E,7E)\text{-55}$ zu gelangen, bestünde in der Öffnung von Photocyclisierungsprodukten. **166** und **167** wären zwei denkbare Photocyclisierungsprodukte. Analog zur Bestrahlung von **3**, würde man hier ebenfalls Bicyclobutane erwarten. Die semiempirisch PM3 ermittelten Bildungsenthalpien²⁷ betragen -80 kJ/mol für **166** bzw. +71 kJ/mol für **167**. Falls eine Photoisomerisierung über die Öffnung von entstandenen Photocyclisierungsprodukten möglich ist, dann wird das wahrscheinlich über die Verbindung **166** als kurzlebige Zwischenstufe erfolgen. Ob die Photoisomerisierung von $(5Z,7Z)\text{-55}$ über ein Allylmethylen-Diradikal **163** oder

²⁷Software: Gamess

über die Öffnung eines Photocyclisierungsproduktes (vermutlich **166**) abläuft, konnte bisher nicht geklärt werden.

6 Zusammenfassung



Vier Tetraene (**51**, **91**, **89**, (5Z,7Z)-**55**) mit einer und zwei Tetraene (**58**, **57**) mit zwei chiralen Achsen konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals dargestellt werden. Bei den Tetraenen mit einer chiralen Achse konnten die Strukturen von den Verbindungen (5Z,7Z)-**55**, **89** und **91** durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Die Kristallstrukturen rechtfertigen die Bezeichnung "orthogonale" Tetraene, da der Winkel zwischen den π -Systemen jenseits der *tert*-Butylgruppen an der zentralen Einfachbindung bei allen Verbindungen im Bereich von 90° liegt. Das Tetraen **51** besitzt ebenfalls eine nicht planare Struktur. Das UV-Spektrum, Strukturberechnungen (HF/6-31G*) und die Existenz von zwei Enantiomeren belegen dies.

Die Nichtplanarität der Tetraene **57** und **58**, die zwei chiralen Achsen besitzen, konnte durch die UV-Spektren und Strukturberechnungen (PM3) gezeigt werden. Der Nachweis der Chiralität von *syn*-**57** bestätigt dies. Bei **58** kommen als Strukturbeweis zusätzlich noch die Kristallstrukturen des Dibromides *anti*-(4Z,6Z)-**122** und der Hydrierungsprodukte **156** hinzu. Bei den verwendeten Synthesemethoden sind sowohl für **57** als auch für **58** beide möglichen Diastereomere als Gemisch entstanden.

Die Tetraene **51** und **91** konnten präparativ in die Enantiomere getrennt wer-

den. Die spezifischen Drehwerte sind mit $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 284^\circ$ für **51** und $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 130^\circ$ für **91** relativ groß. Für die Verbindungen **51**, **91** und **57** war es möglich, CD-Spektren von beiden Enantiomeren zu erhalten, welche die Chiralität der Verbindungen belegen. Im Falle von **51** und **91** gelang es sogar, direkt aus den CD-Spektren die absolute Konfiguration des entsprechenden Enantiomers zu bestimmen. Die chiroptischen Eigenschaften konnten also für viele der dargestellten Moleküle bestimmt werden.

Die Konfigurationsstabilität von **89** und **91** ist bis über 150°C gegeben, wie von König und Mitarbeitern bei GC-Trennungsversuchen an chiraler stationärer Phase beobachtet werden konnte. HF- und semiempirischen Berechnungen zufolge liegt die Racemisierungsbarriere bei Raumtemperatur für **51**, **55**, **89** und **91** oberhalb 150 kJ/mol . Folglich würde die Halbwertszeit für die gegenseitige Umwandlung der Enantiomeren bei Raumtemperatur mehrere 100.000 Jahre betragen. Bei allen dargestellten Tetraenen mit einer chiralen Achse handelt es sich also um hoch konfigurationsstabile Verbindungen.

Von den Tetraenen **55**, **57**, **58**, **89** und **91** konnte eine ausreichend große Menge an Substanz dargestellt werden, um das Verhalten der Verbindungen bei der Bromierung, Epoxidierung und Hydrierung zu untersuchen.

Die Bromierungen der Tetraene (5Z,7Z)-**55**, **58**, **89** und **91** ergeben keine Additionsprodukte. Stattdessen wird eine *tert*-Butylgruppe oder ein Proton unter Regeneration des π -Systems durch Brom ersetzt. Im Fall von **57** werden die Doppelbindungen von den *tert*-Butylgruppen abgeschirmt, so dass keine Reaktion mit Brom stattfindet.

Bei den Epoxidierungsreaktionen führen die terminalen *tert*-Butylgruppen zu pinakolartigen Umlagerungen, wodurch Ketone entstehen. Lediglich bei der Epoxidierung von **58** entstehen Mono- und Bisepoxide, während sich **57** chemisch inert verhält.

Die Hydrierung der Verbindungen ist schwierig. Eine vollständige Absättigung ist für keine der Verbindungen gelungen. Die *tert*-Butylgruppen

schirmen die Doppelbindungen innerhalb des Moleküls so stark ab, dass sie selbst unter sehr harten Reaktionsbedingungen nicht hydriert werden können. Lediglich die terminalen Doppelbindungen konnten, mit Ausnahme von **57**, zur Reaktion gebracht werden. Bei **57** ist die Abschirmung der Doppelbindungen durch die *tert*-Butylgruppen so groß, dass sich die Verbindung nicht hydrieren lässt.

Bestrahlung von (5*Z*,7*Z*)-**55** mit UV-Licht führt zu Photoisomerisierung. Cycloadditionsprodukte konnten nicht isoliert werden. Jedoch ist bisher ungeklärt, ob die Photoisomerisierung über Cycloadditionsprodukte als Intermediate verläuft.

Bei allen durchgeführten Reaktionen ist die Nichtplanarität der Moleküle erhalten geblieben. Dies kann man zum Beispiel an den UV-Spektren der entstandenen Verbindungen erkennen. Bei den Reaktionsprodukten handelt es sich also immer noch um chirale Verbindungen.

7 Experimenteller Teil

7.1 Arbeitsmittel, Geräte und Techniken

- Dünnschichtchromatographie: DC-Plastikfolien (SiO_2 , Schichtdicke 0.25 mm): Polygram Sil G/UV₂₅₄ der Firma Macherey Nagel & Co. (Düren)
- Imprägnieren von Dünnschichtchromatographiekarten mit AgNO_3 :^[79] Man stellt eine DC-Karte in eine wässrige, 10%ige AgNO_3 -Lösung und wartet, bis die Lösung das andere Ende der Karte erreicht hat. Anschließend wird die DC-Karte in einem Ofen bei ca. 110 °C für 1-2 h getrocknet. Die Substanzen wurden mit Vaughn-Reagenz (45 mL H_2O , 5 mL konz. H_2SO_4 , 2.4 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$)^[20] sichtbar gemacht.
- Säulenchromatographie: SiO_2 : Kieselgel 60 (70-230 mesh)
- Imprägnieren von Kieselgel mit AgNO_3 :^[80] Man löst 5.5 g AgNO_3 in 30 mL entmineralisiertem Wasser und verrührt diese Lösung mit 50 g Kieselgel. Das Kieselgel wird anschließend in einer Reibschale verrieben, in einen Rundkolben gefüllt und ca. 1 h bei 150 °C in einem Ofen getrocknet. Der heiße Kolben wird mit einer Hochvakuumpumpe vorsichtig evakuiert und nach dem Abkühlen erneut in den Ofen gelegt. Diese Vorgänge werden bis zur Trockene wiederholt. Das getrocknete Kieselgel lagert man in einem dunklen Gefäß.
- Schmelzpunkte: Schmelzpunkte unterhalb 200 °C wurden mit einem Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsgerät und Schmelzpunkte oberhalb 200 °C wurden mit einem Kofler-Heiztischmikroskop "Thermopan" der Fa. Reichert (Wien) bestimmt.
- Sublimation: Es wurde ein Temperaturgradientensublimationsgerät der Firma Esoteric Chemicals verwendet.

- NMR-Spektroskopie: ^1H und ^{13}C Spektren wurden mit den folgenden Geräten gemessen: Bruker AC-200 ^1H NMR (200.1 MHz), ^{13}C NMR (50.3 MHz); Bruker DRX-400 ^1H NMR (400.1 MHz), ^{13}C NMR (100.6 MHz)
Als interner Standard diente Tetramethylsilan (TMS). Für die Multiplizitäten gelten folgende Abkürzungen: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett). Die ^{13}C NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen und die Spinmultiplizitäten mittels DEPT-Technik bestimmt.
- IR-Spektroskopie: IR-Spektren wurden bei Feststoffen als KBr-Preßling und bei Flüssigkeiten als Film mit einem NICOLET 320 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. ATR-IR-Spektren wurden mit einem Bruker Tensor 27 Spektrometer gemessen. Für die Intensitäten der Absorptionsbanden gelten die folgenden Abkürzungen: s (strong), m (medium) und w (weak).
- UV/Vis-Spektroskopie: UV/Vis-Spektren wurden mit einem Gerät vom Typ HP 8452A Diode Array oder Varian Cary 100 BIO aufgenommen.
- CD-Spektroskopie: CD-Spektren wurden an der Universität Hamburg mit einem AVIV Model 215 Circular Dichroism Spektrometer oder im Arbeitskreis von Prof. Okamoto mit einem JASCO-1595 CD-Spektrometer aufgenommen.
- Optischer Drehwert: Bei dem verwendeten Polarimeter handelte es sich um das Modell Propol der Firma Dr. Kernchen.
- Massenspektroskopie: Massenspektren wurden auf einem Gerät des Typs FINNIGAN MAT 90x gemessen. Die Ionisation erfolgte entweder mittels Elektronenstoß-Ionisation (70 eV) oder durch chemische Ionisation (CI), wobei NH_3 als Reaktand-Gas verwendet wurde. GC/MS-Spektren wurden an einem Finnigan TSQ 700 (EI, 70 eV) gemessen. Das Massenspektrometer war mit einem HP 5890A Gaschromatographen verbunden.

- Analytische enantioselektive Gaschromatographie: Die Chromatogramme wurden an der Universität Hamburg (AK König) aufgenommen. Der Gaschromatograph war ein Carlo Erba FratoVap 2150, ausgestattet mit einer 25 m fused-silica-Kapillaren, die mit Oktakis-(2,6-di-*O*-methyl-3-*O*-pentyl)- γ -cyclodextrin oder mit Heptakis-(6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl-2,3-di-*O*-methyl)- β -cyclodextrin in OV-1701 (1:1; w/w) belegt war. Das Gerät war mit einem Flammenionisationsdetektor (Splitverhältnis 1 : 30) ausgestattet. Die Injektortemperatur betrug 200 °C, die Detektortemperatur 250 °C.
- Präparative enantioselektive Gaschromatographie: Präparative Gaschromatographie wurde an der Universität Hamburg von Stephan H. von Reuß (AK König) durchgeführt. Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um einen Varian 1400 Gaschromatographen (Phase: 6.4 % Heptakis-(6-*O*-*tert*-butyldimethylsilyl-2,3-di-*O*-methyl)- β -cyclodextrin; Mischphase, Verhältnis: SE-52, (1:1; w/w); Packungsmaterial: Chromosorb W-HP; Säulenabmessung: 1.85 m x 4.3 mm; Säulenmaterial: Silicosteel). Als Trägergas wurde Helium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 120 mL/min verwendet. Die Injektortemperatur betrug 200 °C und die Detektortemperatur 250 °C.
- Elementaranalyse: Die Analysen wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie der TU Braunschweig durchgeführt.
- Röntgenstrukturanalyse: Röntgenstrukturanalysen wurden entweder mit einem SIEMENS R3, einem STOE STADI-4, einem Bruker AXS SMART 1000 CCD, oder einem Bruker SMART APEX Diffraktometer durchgeführt. Dabei wurde Mo-K α -Strahlung der Wellenlänge 71.073 pm verwendet.
- HPLC: Säulen: Chiralcel OD-H (Innendurchmesser 4.6 mm, Länge 250 mm, Partikelgröße 5 μ m), Chiralpak OT(+) (Innendurchmesser 4.6 mm,

Länge 250 mm, Partikelgröße 10 μm); Pumpe: Merck L-6200A; Detektor: Merck L-4250 oder JASCO MD-2010 UV-Vis Detektor; Integrator: Merck D-2500

- Theoretische Berechnungen: Berechnungen wurden auf einer SILICON GRAPHICS INDIGO Workstation mit dem Programm Spartan (Version 5.0.3) oder auf einem PC mit den Programmen MOPAC (Version 7.01)²⁸ oder Gamess^[81] (Version 12 DEZ 2003)²⁹ durchgeführt. Die graphische Darstellung von berechneten Strukturen erfolgte mit dem Programm UCSF Chimera^[82] (Beta version 1, build 1951)³⁰.

7.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

7.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1)

Unter Stickstoffatmosphäre löst man den Alkohol in Essigsäureanhydrid und Pyridin. Die Reaktionslösung wird 12 h gerührt und anschließend mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung neutralisiert. Die Wasserphase wird 3-4 mal mit ca. 30 mL Et_2O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet.

7.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV 2)

Man stellt eine Lösung von *tert*-Butylmagnesiumchlorid aus Magnesiumspänen und *tert*-Butylchlorid in Et_2O dar. Diese Lösung tropft man unter Stickstoff bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Suspension von wasserfreiem CuBr und LiBr in absolutem THF. Anschließend rührt man 15 min bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ und gibt das in absolutem THF gelöste Acetat bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ zu. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Hydrolyse mit gesättigter NH_4Cl -Lösung filtriert man den Feststoff ab und trennt die Phasen. Die Wasserphase wird 3 mal

²⁸Frei erhältlich unter <ftp://esca.atomki.hu/mopac7/LINUX/>

²⁹Frei erhältlich unter <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>

³⁰Frei erhältlich unter <http://www.cgl.ucsf.edu/chimera/>

mit ca. 30 mL Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet.

7.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV 3)

Man löst das Tetraen in CCl₄ und tropft bei 0 °C in CCl₄ gelöstes Brom zu. Die Bromierung findet langsam statt, so dass keine spontane Entfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden kann. Die durch Brom rot gefärbte Reaktionslösung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit gesättigter Natriumbisulfitlösung hydrolysiert, wobei ca. 15 min kräftig gerührt wird. Nach dem Trennen der Phasen extrahiert man die Wasserphase 3 mal mit Et₂O und trocknet die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄.

7.2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AAV 4)

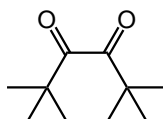
Das Tetraen und die angegebene Menge *m*CPBA werden unter Stickstoff in absolutem CH₂Cl₂ gelöst und die vorgegebene Zeit bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel entfernt man anschließend ohne Wärmezufuhr am Rotationsverdampfer.

7.2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AAV 5)

Das Tetraen wird in ca. 5 mL Lösungsmittel gelöst und die Lösung in den Autoklaven gefüllt. Nach dem Zugabe von 20 mg Pt/C hydriert man unter den jeweils angegebenen Bedingungen. Die Reaktionslösung wird über Kieselgel filtriert (Laufmittel: Hexan) und das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert.

7.3 Synthese der Tetraene

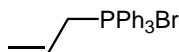
7.3.1 2,2,5,5-Tetramethyl-hexa-3,4-dion (53)

**53**

Man gibt unter Stickstoff 8.0 g (348 mmol) klein geschnittene Natriumstücke zu ca. 150 mL absolutem Et₂O. Anschließend werden 20 mL (131 mmol) Propionsäureethylester in 50 mL absolutem Et₂O innerhalb 15 min zugetropft. Nach 8 h Rühren bei Raumtemperatur tropft man bei -78 °C 52.3 mL (717 mmol) frisch destilliertes SOCl₂ zu und läßt weitere 8 h bei Raumtemperatur rühren. Unter Kühlung mit einem Eisbad hydrolysiert man langsam mit Eiswasser (*Vorsicht: Äußerst heftige Reaktion mit eventuell vorhandenen Natriumresten und dem Thionylchlorid!*). Noch vorhandene Eduktreste werden durch ca. 12 h Rühren mit NaOH zur leichter abtrennbaren Carbonsäure umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt destilliert man über eine 20 cm Vigreuxkolonne (Sdp.: 79 °C / 17 mbar). Man erhält 8.8 g (51.8 mmol, 79%, Lit.:^[83] 62%) des Reaktionsproduktes **53** als tiefgelbe Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[83]

7.3.2 Allyltriphenylphosphoniumbromid (168)

**168**

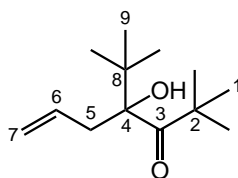
Man gibt unter Stickstoff 15.0 g (57.2 mmol) PPh₃ und 9.8 mL (113.2 mmol) Allylbromid in ca. 50 mL abs. Toluol. Die Reaktionsmischung wird 12 h unter Rückfluss erhitzt. Da das Reaktionsprodukt in Toluol unlöslich ist, bildet sich

während der Reaktion ein farbloser Niederschlag. Zur Reinigung filtriert man diesen Niederschlag ab, wäscht ihn mit ca. 50 mL Toluol und trocknet ihn im Hochvakuum. Man erhält 19.9 g (51.9 mmol; 91 %) des Reaktionsproduktes **168** als farblosen Feststoff.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[84]

7.3.3 4-*tert*-Butyl-4-hydroxy-2,2-dimethyl-hept-6-en-3-on (**64**)

Zu 2.0 g (82.2 mmol) Magnesiumspänen gibt man unter Stickstoff ca. 20 mL abs. Toluol. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss erhitzt und langsam mit 4.4 mL (50.5 mmol) Allylbromid versetzt. Nach 1 h, lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und gibt 2.60 g (15.3 mmol) des Diketons **53** zu. Anschließend wird erneut 4 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen mit ca. 20 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Die Phasen werden getrennt, die Wasserphase 3 mal mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels reinigt man das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (SiO₂/Hexan, Elution des Produkts: CH₂Cl₂). Man erhält 1.89 g (8.9 mmol, 58 %) des Reaktionsproduktes in Form farbloser Kristalle. Bei längeren Reaktionszeiten oder größeren Mengen an Grignard-Reagenz, kann als Nebenprodukt Verbindung **67** mit umgelagerter Doppelbindung isoliert werden.



64

Schmp. 58-59 °C

R_F (SiO₂; Hexan/CH₂Cl₂ = 9:1): 0.31

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.93 (s, 9 H, 9-H), 1.16 (s, 9 H, 1-H), 2.03

(s, 1 H, OH), 2.16 (dd, 1 H, $^2J_{5-H_A,5-H_B} = 13.4$ Hz, $^3J_{5-H_A,6-H} = 8.8$ Hz, 5- H_A), 2.77 (dd, 1 H, $^2J_{5-H_B,5-H_A} = 13.4$ Hz, $^3J_{5-H_B,6-H} = 6.5$ Hz, 5- H_B), 5.05 (dd, 1 H, $^3J_{7-H_A,6-H} = 16.9$ Hz, $^2J_{7-H_A,7-H_B} = 1.3$ Hz, 7- H_A), 5.11 (dd, 1 H, $^3J_{7-H_B,6-H} = 10.1$ Hz, $^2J_{7-H_B,7-H_A} = 2.0$ Hz, 7- H_B), 5.62 (dddd, 1 H, $^3J_{6-H,7-H_A} = 16.9$ Hz, $^3J_{6-H,7-H_B} = 10.1$ Hz, $^3J_{6-H,5-H_B} = 8.8$ Hz, $^3J_{6-H,5-H_A} = 6.7$ Hz, 6-H)
 ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 219.77$ (s, C-3), 134.47 (d, C-6), 119.97 (t, C-7), 87.81 (s, C-4), 45.80 (s, C-2), 42.19 (t, C-5), 39.43 (s, C-8), 28.07 (q, C-1), 26.60 (q, C-9)

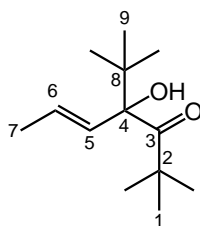
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3500$ cm^{-1} (-OH, s), 3081 ($=\text{CH}_2$, w), 3019 (w), 2982 (s), 2961 (s), 2919 (m), 2877 (w), 1680 ($-\text{C}=\text{O}$, s), 1641 ($\text{C}=\text{C}$, w), 1482 (m), 1390 (*tert*-Bu, m), 1376 (m), 1366 (*tert*-Bu, m), 1233 (m), 1217 (m), 1144 (s), 1108 (m), 1099 (w), 1078 (s), 1037 (m), 1020 (m), 1010 (m), 1000 (m), 917 ($=\text{CH}_2$ -Def., s)

UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 192 nm (3.97), 200 (3.77, Schulter)

MS (CI, NH_3 , pos.): m/z (%) = 230 [$\text{M}+\text{NH}_4^+$] (100), 213 [M^++1] (12), 195 [$\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}+1$] (7), 119 (3), 116 (11), 88 (3), 74 (8), 63 (7)

Elementaranalyse ($\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$, 212.3) ber. C 73.54 H 11.39
 gef. C 73.71 H 11.38

4-*tert*-Butyl-4-hydroxy-2,2-dimethyl-hept-5-en-3-on (67)



67

Schmp. 77 °C

R_F (SiO_2 ; Hexan/ CH_2Cl_2 = 9:1): 0.24

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.99$ (s, 9 H, 9-H), 1.21 (s, 9 H, 1-H), 1.73 (dd, 3 H, $^3J_{7-H,6-H} = 6.3$ Hz, $^4J_{7-H,5-H} = 1.3$ Hz, 7-H), 1.99 (s, 1 H, -OH), 5.64

(dq, 1 H, $^3J_{6-H,5-H} = 15.6$ Hz, $^3J_{6-H,7-H} = 6.2$ Hz, 6-H), 5.76 (dd, 1 H, $^3J_{5-H,6-H} = 15.6$ Hz, $^4J_{5-H,7-H} = 1.4$ Hz, 5-H)

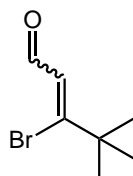
^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 217.04$ (s, C-3), 133.00 (d, C-5), 124.74 (d, C-6), 88.55 (s, C-4), 46.46 (s, C-2), 40.23 (s, C-8), 27.22, 25.85 (q, C-1/9), 17.65 (q, C-7)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3527$ cm^{-1} (-OH, s), 3048 (w), 3016 (w), 3009 (w), 3004 (w), 2970 (m), 2957 (s), 2925 (m), 2871 (m), 1685 (*tert*-Bu, s), 1664 (*tert*-Bu, w), 1484 (m), 1367 (m), 1361 (m), 1079 (s)

UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 196 nm (3.80)

MS (70 eV): m/z (%) = 212 [M^+] (1), 156 [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3 + 1$] (27), 128 (26), 127 [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - 2 \cdot \text{CH}_3 + 2$] (100), 109 (43), 85 (10), 83 (15), 69 (44), 57 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$] (81)

7.3.4 3-Brom-4,4-dimethyl-pent-2-enal (62)



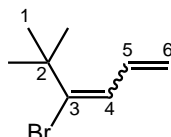
62

Unter Stickstoff tropft man bei 0 °C zu einer Mischung aus 3.7 mL (47.6 mmol) absolutem DMF und 20 mL absolutem CH_2Cl_2 3.8 mL (40.4 mmol) PBr_3 in ca. 5 mL CH_2Cl_2 . Nachdem man 15 min gerührt hat, gibt man langsam 2.0 mL (16.2 mmol) Pinakolon zu. Die Reaktionsmischung wird 4 h unter Rückfluss erhitzt und dann auf Eis gegossen. Man trennt die Phasen und extrahiert die Wasserphase 3 mal mit ca. 30 mL Et_2O und trocknet die organische Phase mit MgSO_4 . Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und der destillativen Reinigung des Rohproduktes (60 °C / 0.6 mbar) erhält man 2.24 g (11.7 mmol, 72 %, Lit.:^[85] 75 %) des Aldehyds **62** als farblose Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^{[85][86]}

7.3.5 4-Brom-5,5-dimethyl-hexa-1,3-dien (52)

Unter Stickstoff gibt man bei 0 °C zu einer Suspension von 5.87 g (16.4 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid, welches sorgfältig unter Vakuum getrocknet wurde, in 50 mL absolutem THF 10.3 mL (16.5 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in Hexan. Nachdem man 30 min bei Raumtemperatur gerührt hat, fügt man bei 0°C 2.24 g (11.7 mmol) des Aldehyds **62** in ca. 10 mL THF hinzu. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und mit ca. 50 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Die Wasserphase extrahiert man 3 mal mit Et₂O und trocknet die organische Phase mit MgSO₄. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in wenig Et₂O auf und trennt den Feststoff durch Filtration ab. Das Lösungsmittel wird erneut abdestilliert und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (SiO₂/Hexan) gereinigt. Man erhält 2.14 g (11.3 mmol, 96 %) des Diens **52** als farblose Flüssigkeit, welche bei 60 °C / 0.6 mbar siedet.

**52**

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.21 (s, 9 H, 1-H), 5.21 (dd, 1 H, $^2J_{6-H_A,6-H_B}$ = 1.8 Hz, $^3J_{6-H_A,5-H}$ = 10.2 Hz, 6-H_A), 5.33 (dd, 1 H, $^2J_{6-H_B,6-H_A}$ = 1.7 Hz, $^3J_{6-H_B,5-H}$ = 17.0 Hz, 6-H_B), 6.31 (d, 1 H, $^3J_{4-H,5-H}$ = 9.7 Hz, 4-H), 6.68 (ddd, 1 H, $^3J_{5-H,6-H_B}$ = 17.0 Hz, $^3J_{5-H,6-H_A}$ = 9.9 Hz, $^3J_{5-H,4-H}$ = 9.9 Hz, 5-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 142.19 (s, C-3), 135.55 (d, C-5), 124.89 (d, C-4), 119.39 (t, C-6), 39.59 (s, C-2), 29.47 (q, C-1)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3089 cm⁻¹ (=CH₂, w), 3015 (w), 2970 (s), 2936 (m), 2909 (m), 2870 (m), 1632 (C=C, m), 1480 (m), 1457 (m), 1392 (*tert*-Bu, w), 1363 (*tert*-Bu, s), 1269 (s), 1165 (m), 1028 (w), 990 (s), 960 (m), 910 (=CH₂-Def., s), 654 (m)

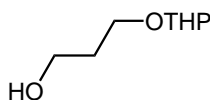
GC/MS (70 eV): m/z (%) = 190/188 [M⁺] (41/44), 175/173 [M⁺-CH₃] (2/2), 158

$[M^+ - 2 \cdot CH_3]$ (<1), 110 $[M^+ - Br + 1]$ (8), 109 $[M^+ - Br]$ (100), 95 $[M^+ - Br - CH_3 + 1]$ (2), 94 $[M^+ - Br - CH_3]$ (34), 81 $[^{81}Br^+]$ (21), 79 $[^{79}Br^+]$ (31), 77 (24), 67 (61), 65 (9), 55 (16), 53 (10), 41 (14)

UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 200 nm (3.68), 238 (3.61)

Aufgrund der geringen Stabilität von **52** war es nicht möglich, eine Elementaranalyse zu erhalten.

7.3.6 3-(Tetrahydro-pyran-2-yloxy)-propan-1-ol (**72**)

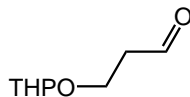


72

Zu 28.71 g (377 mmol) 1,3-Propandiol in ca. 200 mL absolutem Et_2O , gibt man unter Stickstoff bei 0 °C 100 mg (0.53 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure und 34.5 mL (377 mol) 3,4-Dihydro-2H-pyran. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch ($SiO_2/Hexan:Et_2O = 1:1$) gereinigt. Man erzielt 26.78 g (167 mol, 44 %, Lit.:^[44] 68 %) des Reaktionsprodukts **72** als farbloses Öl.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[44]

7.3.7 3-(Tetrahydro-pyran-2-yloxy)-propionaldehyd (**73**)



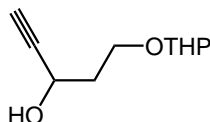
73

Unter Stickstoff werden 21.5 g PCC (99.74 mmol) und 14.0 g (171 mmol) NaOAc in ca. 100 mL absolutem CH_2Cl_2 suspendiert. Zu dieser Suspension tropft man langsam (ca. 20 min) bei Raumtemperatur eine Lösung von 10.0 g (62.4 mmol)

des Alkohols **72** in ca. 150 mL absolutem CH_2Cl_2 . Nachdem 24 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, gießt man die Suspension in ca. 0.8 bis 1 L Et_2O und filtriert ab. Das Lösungsmittel des Filtrats wird abdestilliert und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie ($\text{SiO}_2/\text{Hexan}:\text{Et}_2\text{O} = 7:3$) gereinigt. Man erhält 6.06 g (38.3 mmol, 61 %, Lit.:^[44] 61 %) des Aldehyds **73** als farbloses Öl.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^{[44][45]}

7.3.8 5-(Tetrahydro-pyran-2-yloxy)-pent-1-in-3-ol (**74**)



74

Unter Stickstoff werden zu einer Lösung von 3.56 g (22.5 mmol) des Aldehyds **73** in ca. 100 mL absolutem THF bei 0 °C 45 mL (22.5 mmol) einer 0.5 M Lösung von Ethynylmagnesiumbromid in THF getropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur hydrolysiert man mit ca. 100 mL gesättigter NH_4Cl -Lösung. Die Phasen werden getrennt und die Wasserphase wird 3 mal mit Et_2O extrahiert. Anschließend trocknet man mit MgSO_4 und destilliert das Lösungsmittel ab. Die säulenchromatographische Reinigung ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O} = 9:1$) des Rohproduktes ergibt 2.47 g (13.4 mmol, 60 %, Lit.:^[46] 52 %) **74** als farbloses Öl.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[87]

7.3.9 1,8-Bis-(tetrahydro-pyran-2-yloxy)-octa-4-in-3,6-diol (**75**)

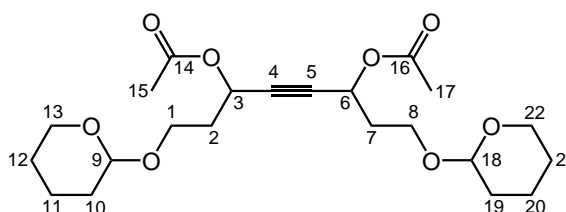
Eine Lösung von 2.47 g (13.41 mmol) des Alkinols **74** in ca. 70 mL absolutem THF wird unter Stickstoff bei 0 °C mit 18.4 mL (29.5 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in Hexan versetzt. Anschließend erhitzt man die Reaktionslösung 1 h unter Rückfluss und gibt bei 0 °C eine Lösung von 2.33 g (14.75 mmol) des Aldehyds **73** in ca. 10 mL absolutem THF zu. Die Reaktionsmischung wird 12 h

75

HRMS (ESI) C ₁₈ H ₃₀ O ₆ Na (365.19)	ber.	365.1940
	gef.	365.1933 ± 1.1 ppm

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 1)

Die säulenchromatographische Reinigung ($\text{SiO}_2/\text{Hexan}:\text{Et}_2\text{O} = 1:1$) ergibt 1.66 g (3.89 mmol; 90 %) des Reaktionsprodukts **76** als farbloses Öl.



76

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.48-1.87 (m, 12 H, 10/11/12/19/20/21-H), 1.98-2.17 (m, 4 H, 2/7-H), 2.072, 2.075 (s, 6 H, 15/17-H), 3.42-3.91 (m, 8 H, 1/8/13/22-H), 4.56-4.59 (m, 2 H, 9/18-H), 5.52-5.63 (m, 2 H, 3/6-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 169.70, 169.68 (s, C-14/16), 98.68, 98.64 (d, C-9/18), 82.77 (s, C-4/5), 62.93, 62.85 (t, C-1/8), 61.94, 61.91 (t, C-13/22), 61.36, 61.26, 61.24 (d, C-3/6), 34.94, 34.86 (t, C-2/7), 30.49, 30.45 (t, C-10/19), 25.39 (t, C-12/21), 20.92 (q, C-15/17), 19.23, 19.18 (t, C-11/20)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2942 cm⁻¹ (m), 2871 (w), 1739 (-C=O, s), 1439 (w), 1369 (m), 1222 (s), 1200 (w), 1160 (m), 1119 (m), 1076 (m), 1035 (s), 1017 (s), 981 (s), 961 (s), 903 (m), 868 (m), 814 (m)

ESI MS : m/z (%) = 450 [M+H+Na⁺] (22), 449 [M+Na⁺] (100)

UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 193 nm (3.15)

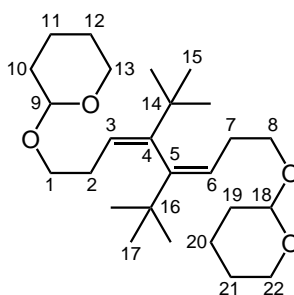
HRMS (ESI) C ₂₂ H ₃₄ O ₈ Na (449.22)	ber.	449.2151
	gef.	449.2154 ± 1.0 ppm

7.3.11 (3Z,5Z)-4,5-Di-*tert*-butyl-1,8-bis-(tetrahydro-pyran-2-yloxy)-octa-3,5-dien (**77**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 2)

6.9 g (284 mmol) Magnesiumspäne; 9.4 mL (86 mmol) *tert*-Butylchlorid; 3.51 g (24.47 mmol) CuBr; 2.12 g (24.41 mmol) LiBr; 2.26 g (5.30 mmol) **76** in ca. 20 mL abs. Et₂O; weitere Grignardzugabe: 7.3 g (300 mmol) Mg; 10 mL (91.82 mmol) *tert*-Butylchlorid

Die Reaktionsmischung rührt man 16 h bei Raumtemperatur und überprüft mittels Dünnschichtchromatographie (SiO₂/Hexan:Et₂O = 8:2) die Vollständigkeit der Reaktion. Bei unvollständigem Umsatz wird weitere Grignardlösung zugegeben und zusätzliche 10-16 h gerührt. Das erhaltene Rohprodukt reinigt man durch Säulenchromatographie (SiO₂/Hexan:Et₂O = 8:2) und erhält 1.35 g (3.19 mmol; 60 %) des Diens **77** als farbloses Öl. Bei zu geringen Mengen an metallorganischem Reagenz oder bei zu kurzen Reaktionszeiten kann das Allen **80** als Nebenprodukt isoliert werden.



77

R_F (SiO₂; Hexan/Et₂O = 8:2): 0.45

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.11 (s, 18 H, 15/17-H), 1.52-1.86 (m, 12 H, 10/11/12/19/20/21-H), 2.17-2.24 (m, 4 H, 2/7-H), 3.33-3.89 (m, 8 H, 1/8/13/22-H), 4.59 (t, 2 H, ³J_{9/18-H,10/19-H} = 3.5 Hz, 9/18-H), 5.54 (t, 2 H, ³J_{3/6-H,2/7-H} = 7.0 Hz, 3/6-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 149.65, 149.61 (s, C-4/5), 122.99, 122.86 (d,

C-3/6), 98.60, 98.56 (d, C-9/18), 67.21, 67.14 (t, C-1/8), 61.94, 61.89 (t, C-13/22), 35.34 (s, C-14/16), 32.15 (q, C-15/17), 31.26 (t, C-2/7), 30.63 (t, C-10/19), 25.51 (t, C-12/21), 19.43, 19.40 (t, C-11/20)

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2945 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2900 (m), 2868 (m), 1471 (w), 1388 (*tert*-Bu, w), 1362 (*tert*-Bu, w), 1200 (m), 1138 (m), 1119 (m), 1075 (m), 1028 (s), 986 (m), 967 (m), 870 (m), 813 (m)

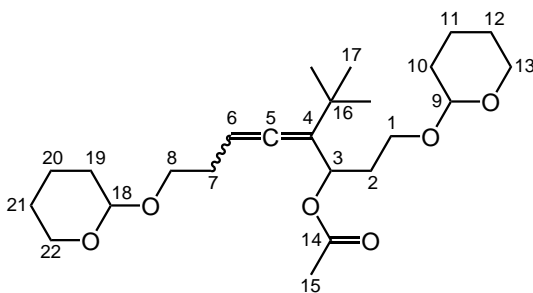
MS (70 eV): $m/z(\%) = 422 [\text{M}^+] (<1)$, 338 $[\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9\text{O} + 1] (<1)$, 320 $[\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_5\text{H}_9\text{O} + 1] (<1)$, 263 $[\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_5\text{H}_9\text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 + 1] (<1)$, 192 (3), 179 $[\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - 2 * \text{C}_5\text{H}_9\text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 + 2] (8)$, 164 (16), 149 (13), 119 (14), 105 (14), 85 $[\text{C}_5\text{H}_9\text{O}^+] (100)$, 67 (12), 57 $[\text{C}(\text{CH}_3)_3^+] (74)$

ESI MS : $m/z (\%) = 445 [\text{M} + \text{Na}^+] (100)$, 446 $[\text{M} + \text{Na}^+ + \text{H}] (28)$

UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 193 \text{ nm} (4.23)$

HRMS (ESI) $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{Na}$ (445.33) ber. 445.3294
 gef. 445.3293 \pm 0.8 ppm

3-Acetoxy-1,8-bis-(tetrahydro-pyran-2-yloxy)-octa-4,5-dien (80)

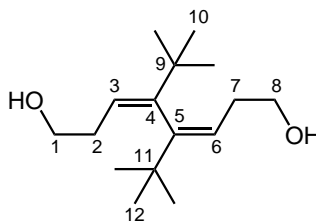


80

R_F (SiO₂; Hexan/Et₂O = 8:2): 0.15

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.06, 1.07$ (s, 18 H, 17-H), 1.50-1.85 (m, 12 H, 10/11/12/19/20/21-H), 2.01, 2.02 (s, 3 H, 15-H), 1.91-2.06 (m, 2 H, 2-H), 2.33 (q, 2 H, $^3J_{7-H,6-H} = ^3J_{7-H,8-H} = 6.9 \text{ Hz}$, 7 H), 3.31-3.38 (m, 2 H, 1-H), 3.44-3.89 (m, 10 H, 8/13/22-H), 4.55-4.61 (m, 2 H, 9/18-H), 5.37 (t, 1 H, $^3J_{6-H,7-H} = 6.9 \text{ Hz}$, 6-H), 5.51-5.55 (m, 1 H, 3-H)

Elementaranalyse (C ₂₄ H ₄₀ O ₆ , 424.6)	ber.	C 67.89	H 9.50
	gef.	C 67.51	H 9.64



Schmp. 108 °C

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.11 (s, 18 H, 10/12-H), 2.02-2.09 (m, 2 H, 2/7-H_A), 2.30-2.39 (m, 2 H, 2/7-H_B), 2.69 (s, 2 H, -OH), 3.57-3.63 (m, 2 H, 1/8-H_A), 3.67-3.72 (m, 2 H, 1/8-H_B), 5.50 (dd, 2 H, $^3J_{3/6-H,2/7-H_A} = 9.5$ Hz, $^3J_{3/6-H,2/7-H_B} = 4.3$ Hz, 3/6-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 150.74 (s, C-4/5), 123.43 (d, C-3/6), 62.60 (t, C-1/8), 35.60 (s, C-9/11), 34.10 (t, C-2/7), 32.09 (q, C-10/12)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3295 cm⁻¹ (-OH, m), 3027 (w), 2958 (s), 2904 (m), 2867 (m), 1475 (m), 1460 (m), 1388 (*tert*-Bu, m), 1361 (*tert*-Bu, m), 1226 (w), 1195 (m), 1054 (s), 1022 (s), 947 (m), 731 (m), 655 (s), 607 (m), 550 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 236 [M⁺-H₂O] (5), 221 [M⁺-H₂O-CH₃] (2), 197 [M⁺-C(CH₃)₃] (1), 183 (2), 180 (4), 179 [M⁺-H₂O-C(CH₃)₃] (8), 165 (9), 164 [M⁺-H₂O-C(CH₃)₃-CH₃] (20), 149 [M⁺-H₂O-C(CH₃)₃-2*CH₃] (18), 137 (6), 135 (10), 121 (15), 105 (15), 93 (12), 81 (8), 69 (9), 67 (6), 57 [C(CH₃)₃⁺] (100), 55 (11), 44 (4), 43 (7)

UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 192 nm (4.21)

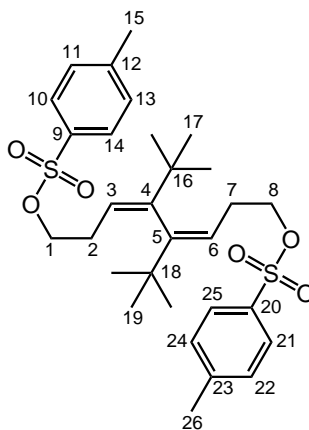
Elementaranalyse (C ₁₆ H ₃₀ O ₂ , 254.4)	ber.	C 75.54	H 11.89
	gef.	C 75.49	H 11.98

Röntgenstrukturanalyse: Siehe S. 189

7.3.13 (3*Z*,5*Z*)-4,5-Di-*tert*-butyl-1,8-bis-(toluol-4-sulfonyloxymethyl)-octa-3,5-dien (79)

Man rührt unter Stickstoff eine Mischung aus 160 mg (0.629 mmol) des Diols **78** und 900 mg (4.72 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 8 mL (98.10 mmol) Pyridin für 16 h bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung wird anschließend langsam in ca. 50 mL gesättigte NaHCO₃-Lösung gegossen. Nach dem Trennen der Phasen extrahiert man die Wasserphase 3 mal mit ca. 30 mL Et₂O, trocknet die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ und destilliert das Lösungsmittel ab. Das Reaktionsprodukt wird durch Säulenchromatographie (SiO₂/Hexan: CH₂Cl₂ = 1:1) gereinigt. Man erzielt 219 mg (0.389 mmol; 62 %) des Bistosylats **79** als

farbloses Öl.



79

R_F (SiO₂; Et₂O): 0.87

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 (s, 18 H, 17/19-H), 2.13-2.19 (m, 4 H, 2/7-H), 2.44 (s, 6 H, 15/26-H), 3.89-4.00 (m, 4 H, 1/8-H), 5.35 (t, 2 H, ³*J*_{3/6-H,2/7-H} = 6.9 Hz, 3/6-H), 7.34 (d, 4 H, ³*J*_{11/13/22/24-H,10/14/21/25-H} = 8.5 Hz, 11/13/22/24-H), 7.77 (d, 4 H, ³*J*_{10/14/21/25-H,11/13,22,24-H} = 8.3 Hz, 10/14/21/25-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 151.30 (s, C-4/5), 144.61 (s, C-9/20), 133.91 (s, C-12/23), 129.73 (d, C-11/13/22/24), 127.70 (d, C-10/14/21/25), 120.75 (d, C-3/6), 69.83 (t, C-1/8), 35.33 (s, C-16/18), 31.81 (q, C-17/19), 30.10 (t, C-2/7), 21.42 (q, C-15/26)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2965 cm⁻¹ (w), 2901 (w), 2867 (w), 1598 (w), 1467 (w), 1356 (C-SO₂-OC, s), 1173 (s), 1097 (w), 1055 (m), 963 (m), 908 (s), 835 (m), 813 (s), 757 (m), 731 (m), 661 (s), 577 (m), 551 (s)

ESI MS : *m/z* (%) = 586 [M+Na⁺+H], 585 [M+Na⁺]

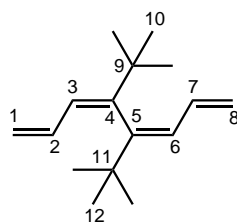
UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 197 nm (4.69), 224 (4.38)

HRMS (ESI) C₃₀H₄₂O₆S₂Na (585.23) ber. 585.2321

gef. 585.2327 ± 0.4 ppm

7.3.14 (3Z,5Z)-4,5-Di-*tert*-butyl-octa-1,3,5,7-tetraen (51)

Unter Stickstoff werden 380 mg (0.675 mmol) des Bistosylats **79** und 1.0 g (8.91 mmol) KO^tBu in ca. 50 mL absolutem Et₂O bei Raumtemperatur 48 h lang gerührt. Das Fortschreiten der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Man hydrolysiert mit ca. 50 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung, trennt die Phasen und extrahiert die Wasserphase 3 mal mit Et₂O. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das erhaltene Öl reinigt man säulenchromatographisch (SiO₂/Hexan) und erhält 80 mg (0.366 mmol; 54 %) des Tetraens **51** als farbloses Öl. Das Reaktionsprodukt **51** polymerisiert bei Raumtemperatur innerhalb mehrerer Wochen an der Luft zu einem glasartigen Polymer.

**51**

R_F (SiO₂; Hexan): 0.85

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.15 (s, 18 H, 10/12-H), 4.96 (m, 2 H, ³J_{1/8-H_A,2/7-H} = 10.1 Hz, ²J_{1/8-H_A,1/8-H_B} = 2.1 Hz, ⁴J_{1/8-H_A,3/6-H} = -0.8 Hz, 1/8-H_A), 5.11 (m, 2 H, ³J_{1/8-H_B,2/7-H} = 17.0 Hz, ²J_{1/8-H_B,1/8-H_A} = 2.1 Hz, ⁴J_{1/8-H_B,3/6-H} = -0.8 Hz, 1/8-H_B), 6.22 (m, 2 H, ³J_{3/6-H,2/7-H} = 10.8 Hz, ⁴J_{3/6-H,1/8-H_A} = -0.8 Hz, ⁴J_{3/6-H,1/8-H_B} = -0.8 Hz, 3/6-H), 6.24 (m, 2 H, ³J_{2/7-H,1/8-H_B} = 17.0 Hz, ³J_{2/7-H,3/6-H} = 10.8 Hz, ³J_{2/7-H,1/8-H_A} = 10.1 Hz, 2/7-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 151.95 (s, C-4/5), 136.32 (d, C-2/7), 127.71 (d, C-3/6), 115.28 (t, C-1/8), 35.96 (s, C-9/11), 31.73 (q, C-10/12)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3084 cm⁻¹ (=CH₂, w), 2965 (m), 2868 (w), 1717 (w), 1624 (C=C, w), 1474 (w), 1391 (*tert*-Bu, w), 1364 (*tert*-Bu, m), 1224 (w), 1195 (w), 1158 (w),

1089 (m), 1043 (s), 997 (s), 899 (s), 663 (s)

GC/MS (70 eV): m/z (%) = 218 [M^+] (<1), 203 [$M^+ - CH_3$] (<1), 160 [$M^+ - C(CH_3)_3 + 1$] (<1), 149 (4), 145 [$M^+ - C(CH_3)_3 - CH_3 + 1$] (6), 131 [$M^+ - C(CH_3)_3 - 2 \cdot CH_3$] (5), 119 (13), 105 [$M^+ - 2 \cdot C(CH_3)_3 + 1$] (26), 91 (11), 79 (5), 77 (6), 69 (4), 57 [$C(CH_3)_3^+$] (100), 55 (5), 53 (3), 41 (17)

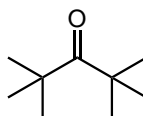
UV (Hexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 228 nm (4.53)

Elementaranalyse ($C_{16}H_{26}$, 218.4) ber. C 88.00 H 12.00

gef. C 87.21 H 12.10

Spezifischer Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +284^\circ \pm 3^\circ$ (c = 0.34, Hexan, l = 0.1 dm), $-280^\circ \pm 1^\circ$ (c = 0.33, Hexan, l = 0.1 dm)

7.3.15 2,2,4,4-Tetramethyl-3-pentanon (83)

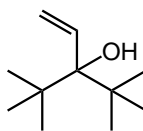


83

Aus 33.0 g (1.36 mol) Magnesiumspänen und 163 mL (1.50 mol) *tert*-Butylchlorid bereitet man eine Lösung von *tert*-Butylmagnesiumchlorid in ca. 300 mL absolutem THF. Unter Stickstoff werden ca. 250 mL absolutes THF mit 5.5 g (0.09 mol) Kupferpulver, 25.1 g (0.25 mol) Kupfer(I)-chlorid und 80 mL (0.65 mol) Pivalinsäurechlorid versetzt. Die Reaktionsmischung wird mit Hilfe eines KPG-Rührers gut durchmischt. Bei -45°C tropft man die zuvor hergestellte Grignardlösung langsam zu und rührt nach der Zugabe noch 30 min bei dieser Temperatur. Nach dem Auftauen wird mit ca. 200 mL eisgekühlter, gesättigter NH_4Cl -Lösung hydrolysiert. Die wässrige Phase wird mehrmals mit Et_2O extrahiert. Die organische Phase trocknet man mit $MgSO_4$ und destilliert das Lösungsmittel ab. Die destillative Reinigung des Rohproduktes ergibt 67.7 g (0.48 mol, 74 %, Lit.:^[47] 80 %) des Ketons **83** als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 80°C bei 70 mbar.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[17]

7.3.16 3-*tert*-Butyl-4,4-dimethyl-1-penten-3-ol (**84**)

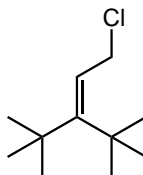


84

Zu einer aus 100.6 mL (1.43 mol) Vinylbromid und 33.5 g (1.38 mol) in ca. 1 L absolutem THF dargestellten Lösung von Vinylmagnesiumbromid tropft man bei 0 °C 65.8 g (0.46 mol) des Ketons **83** zu. Nach 12stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird unter Eiskühlung vorsichtig (Überschuß an Grignard !) mit gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Die wässrige Phase extrahiert man mehrmals mit Et₂O und trocknet die organische Phase mit MgSO₄. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt destillativ gereinigt. Man erhält 63.4 g (0.37 mol, 80 %, Lit.:^[47] 85%) des Alkohols **84** als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 72 °C bei 0.6 mbar.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[17] überein.

7.3.17 1-Chlor-3-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-2-penten (**85**)



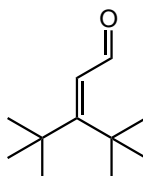
85

Zu 63.4 g (0.37 mol) des Alkohols **84** gibt man in einem Kolben unter Stickstoffatmosphäre 60 mL (0.82 mol) Pyridin und ca. 100 mL absoluten Et₂O. Bei 0 °C werden sehr langsam 69.3 mL (0.95 mol) frisch destilliertes Thionylchlorid in ca. 100 mL Et₂O getropft. Nachdem 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt wurde,

hydrolysiert man vorsichtig mit Eiswasser. Die Wasserphase wird mehrmals mit Et₂O extrahiert und die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet. Nachdem man das Lösungsmittel entfernt hat, filtriert man über Kieselgel (Laufmittel Et₂O) und entfernt danach nochmals das Lösungsmittel. Das Rohprodukt wird destillativ gereinigt. Man erhält 53.0 g (0.28 mol, 76 %, Lit.:^[47] 60 %) des Chlorids **85** als farblose Flüssigkeit, mit einem Siedepunkt von 80° C bei 1.5 mbar.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[17] überein.

7.3.18 3-*tert*-Butyl-4,4-dimethyl-2-pentalenal (**81**)



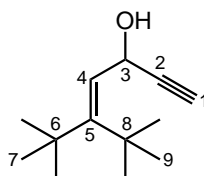
81

Zu einer Mischung aus 30.0 g (0.54 mol) KOH, 70 mL Wasser und 230 mL Isopropanol tropft man unter Stickstoff 71.3 mL (0.79 mol) 2-Nitropropan. Nach der Zugabe wird noch 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 36.9 g (0.20 mol) des Chlorids **85** in 80 mL Isopropanol zugegeben. Es wird 6.5 h unter Rückfluss erhitzt und darauf mit ca. 150 mL Wasser hydrolysiert. Nach dem Entfernen des größten Teils an Isopropanol wird der Rückstand mehrmals mit Et₂O extrahiert und mit MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird erneut entfernt und das Rohprodukt durch Destillation gereinigt. Man erhält 16.9 g (0.10 mol, 50 %, Lit.^[17]: 66 %) des Aldehyds **81** als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 92 °C bei ca. 1.5 mbar.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[17]

7.3.19 5-*tert*-Butyl-6,6-dimethyl-4-hepten-in-3-ol (86)

Zu 6.0 g (35.7 mmol) des Aldehyds **81** in ca. 100 mL absolutem THF wird unter Stickstoff bei 0 °C 85.6 mL (42.8 mmol) einer 0.5 M Ethynylmagnesiumbromidlösung in THF innerhalb 30 min zugetropft. Nach 2stündigem Rühren bei 0 °C, hydrolysiert man mit ca. 100 mL eisgekühlter NH₄Cl-Lösung. Die Wasserphase wird abgetrennt und mehrmals mit Et₂O extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit MgSO₄ und dem Entfernen des Lösungsmittels, reinigt man das Rohprodukt chromatographisch (SiO₂, Laufmittel CH₂Cl₂). Man erhält 6.2 g (31.9 mmol, 89 %) des Alkinols **86** als farblosen Feststoff.

**86**

R_F (SiO₂; CH₂Cl₂): 0.37

Schmp. 60-61 °C

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.23, 1.34 (s, 9 H, 7/9-H), 1.83 (s, 1 H, OH), 2.50 (d, 1 H, ⁴J_{1-H,3-H} = 2.0 Hz, 1-H), 5.42 (d, 1 H, ³J_{4-H,3-H} = 9.8 Hz, 4-H), 5.51 (dd, 1 H, ³J_{3-H,4-H} = 9.8 Hz, ⁴J_{3-H,1-H} = 1.2 Hz, 3-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 157.15 (s, C-5), 124.51 (d, C-4), 84.58 (s, C-2), 72.91 (d, C-1), 60.55 (d, C-3), 38.64, 37.47 (s, C-6/8), 33.93, 31.58 (q, C-7/9)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3355 cm⁻¹ (-OH, s), 3278 (≡C-H, s), 3013 (w), 2979 (m), 2960 (s), 2925 (m), 2877 (w), 1610 (C=C, w), 1394 (*tert*-Bu, w), 1369 (*tert*-Bu, w), 1020 (s), 697 (m), 674 (m), 670 (m), 653 (s)

GC/MS (70 eV): *m/z* (%) = 194 [M⁺] (<1), 179 [M⁺-CH₃] (<1), 161 [M⁺-H₂O-CH₃] (<1), 151 (<1), 139 [M⁺-C₃H₃O] (23), 137 [M⁺-C(CH₃)₃] (3), 126 (8), 123 [M⁺-C(CH₃)₃-CH₃+1] (13), 111 (31), 105 [M⁺-H₂O-C(CH₃)₃-CH₃+1] (54), 97 (4), 95 (20), 91 (15), 84 (50), 69 (37), 67 (17), 59 (24), 57 [C(CH₃)₃⁺]

(100), 55 [C₃H₃O⁺] (19), 51 (3), 43 (15), 41 (28)

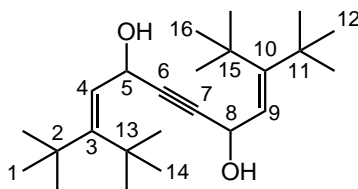
UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 198 nm (4.02)

Elementaranalyse (C₁₃H₂₂O, 194.3) ber. C 80.35 H 11.41

gef. C 80.42 H 11.62

7.3.20 3,10-Di-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,9-dien-6-in-5,8-diol (**87**)

Zu 3.6 g (18.5 mmol) des Alkinols **86** in ca. 100 mL absolutem Et₂O wird bei 0 °C langsam 25.4 mL (40.6 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Anschließend erhitzt man 1 h unter Rückfluss. Bei -78 °C wird langsam 4.0 g (23.8 mmol) des Aldehyds **81** in ca. 20 mL absolutem Et₂O zugegeben. Nach beendeter Zugabe läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 12 h. Darauf wird mit ca. 80 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert und die Phasen getrennt. Die Wasserphase extrahiert man mehrmals mit Et₂O und trocknet die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels ergibt die chromatographische Reinigung (SiO₂, Laufmittel CH₂Cl₂, Elutionsmittel Et₂O) des Rohproduktes einen gelblich gefärbten Feststoff. Das Reaktionsprodukt wird durch Umkristallisation in CH₂Cl₂/Hexan weiter gereinigt. Man erhält 5.2 g (14.3 mol, 77 %) des Diols **87** als farblosen, amorphen Feststoff.



87

R_F (SiO₂; Pentan/EtOAc = 7:3): 0.58

Schmp. 112 °C

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.205, 1.208, 1.32, 1.32 (s, 36 H, 1/12/14/16-H), 1.92 (s, 1 H, OH), 5.38, 5.38 (d, 2 H, ³J_{4/9-H,5/8-H} = 9.6, 4/9-H), 5.53 (d, 2

H, $^3J_{5/8-H,4/9-H} = 9.4$ Hz, 5/8-H)

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.24, 156.20$ (s, C-3/10), 124.92, 124.88 (d, C-4/9), 88.50 (s, C-6/7), 60.82 (d, C-5/8), 38.64, 37.44 (s, C-2/11/13/15), 33.87, 33.85, 31.64 (q, C-1/12/14/16)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3386$ cm^{-1} (-OH, s), 2959 (s), 2918 (s), 2875 (m), 1392 (*tert*-Bu, m), 1371 (*tert*-Bu, m), 1216 (-OH-Def., m), 1017 (s)

MS (CI, NH_3 , pos.): m/z (%) = 380 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ (13), 346 (10), 345 $[\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}+1]$ (36), 322 (3), 289 $[\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3+2]$ (43), 271 $[\text{M}^+-2*\text{H}_2\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3+2]$ (73), 261 (6), 233 $[\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}-2*\text{C}(\text{CH}_3)_3+3]$ (8), 215 $[\text{M}^+-2*\text{H}_2\text{O}-2*\text{C}(\text{CH}_3)_3+3]$ (100), 186 (35), 177 $[\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}-3*\text{C}(\text{CH}_3)_3+4]$ (13), 169 (11), 126 (5), 121 $[\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}-4*\text{C}(\text{CH}_3)_3+5]$ (3), 111 (3), 74 (2)

UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 200 nm (4.34)

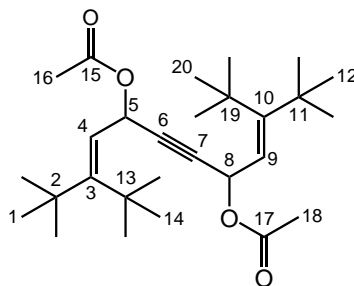
Elementaranalyse ($\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_2$, 362.6) ber. C 79.50 H 11.68
 gef. C 79.38 H 11.70

7.3.21 5,8-Diacetoxy-3,10-di-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,9-dien-6-in (56)

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV1)

3.7 g (10.1 mmol) **87**; 40 mL Essigsäureanhydrid; 2.2 mL (27.2 mmol) Pyridin

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels reinigt man das Rohprodukt chromatographisch (SiO_2 , CH_2Cl_2). Man erhält 4.43 g (9.9 mmol, 98 %) des Reaktionsproduktes **56** als farblosen Feststoff.



56

R_F (SiO₂; CH₂Cl₂): 0.47

Schmp. 82 °C

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.19, 1.20, 1.31, 1.31 (s, 36 H, 1/12/14/20-H), 2.08 (s, 6 H, 16/18-H), 5.35, 5.37 (d, 2 H, ³J_{4/9-H,5/8-H} = 9.4 Hz, 4/9-H), 6.46, 6.46 (d, 2 H, ³J_{5/8-H,4/9-H} = 9.4 Hz, 5/8-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 169.66, 169.62 (s, C-15/17), 157.53, 157.44 (s, C-3/10), 120.72, 120.66 (d, C-4/9), 82.97, 82.89 (s, C-6/7), 62.94, 62.89 (d, C-5/8), 38.89, 37.42 (s, C-2/11/13/19), 33.52, 31.64 (q, C-1/12/14/20), 21.19 (q, C-16/18)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3018 cm⁻¹ (w), 2961 (s), 2920 (w), 2877 (w), 1750 (-C=O, s), 1393 (*tert*-Bu.), 1370 (*tert*-Bu, m), 1013 (s)

MS (70 eV): *m/z* (%) = 446 [M⁺] (6), 389 [M⁺-C(CH₃)₃] (5), 347 [M⁺-C(CH₃)₃-C₂H₃O+1] (37), 306 (3), 307 (15), 287 (12), 273 (24), 249 (21), 231 (66), 203 (10), 175 (8), 149 (8), 137 (8), 123 (15), 111 (13), 57 [C(CH₃)₃⁺] (100), 41 (16)

UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 202 nm (4.34)

Elementaranalyse (C₂₈H₄₆O₄, 446.7) ber. C 75.29 H 10.38
 gef. C 75.35 H 10.50

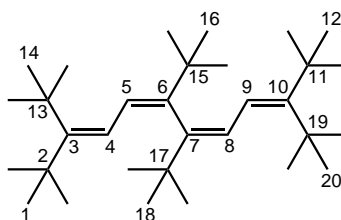
7.3.22 (5Z,7Z)-2,2,11,11-Tetramethyl-3,6,7,10-tetra-*tert*-butyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen ((5Z,7Z)-55)

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 2)

4.9 g (202 mmol) Magnesiumspäne; 6.7 mL (61.5 mmol) *tert*-Butylbromid in 50 mL Et₂O; 2.5 g (17 mmol) CuBr und 1.5 g (17 mmol) LiBr in 150 mL THF; 2.3 g (5.1 mmol) **56** in ca. 20 mL THF; 150 mL gesättigte NH₄Cl-Lösung

Nach 12stündigem Rühren bei Raumtemperatur ist die Reaktion beendet (DC-Kontrolle). Bei größeren Ansätzen kann es zu längeren Reaktionszeiten kommen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird über Kieselgel (Laufmittel: *n*-Hexan) abfiltriert. Das Produkt kann mittels Gradientensublimation weiter gereinigt werden. Es wurden 1.8 g (4.1 mmol, 80 %) des Tetraens (5Z,7Z)-**55** als

farbloser Feststoff erhalten.



(5Z,7Z)-55

R_F (SiO₂/AgNO₃; Hexan): 0.27

Schmp. 166 °C

Sublimationspunkt 100 °C / 0.011 mbar

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.13 (s, 18 H, 1/12-H), 1.15 (s, 18 H, 16/18-H), 1.36 (s, 18 H, 14/20-H), 5.87 (d, 2 H, ³J_{4/9-H,5/8-H} = 11.1 Hz, 4/9-H), 6.73 (d, 2 H, ³J_{5/8-H,4/9-H} = 11.1 Hz, 5/8-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 153.01 (s, C-3/10), 148.91 (s, C-6/7), 125.44 (d, C-5/8), 122.89 (d, C-4/9), 39.16 (s, C-2/11), 37.39 (s, C-13/19), 36.48 (s, C-15/17), 33.68 (q, C-14/20), 32.07 (q, C-1/12), 31.94 (q, C-16/18)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3003 cm⁻¹ (w), 2956 (s), 2924 (m), 2907 (m), 2869 (m), 1637 (C=C, w), 1389 (*tert*-Bu, w), 1364 (*tert*-Bu, m)

MS (70 eV): *m/z* (%) = 442 [M⁺] (17), 386 [M⁺-C(CH₃)₃+1] (16), 343 (2), 330 [M⁺-2*C(CH₃)₃+2] (3), 293 (2), 274 [M⁺-3*C(CH₃)₃+3] (6), 273 [M⁺-3*C(CH₃)₃+2] (18), 203 (4), 181 (7), 131 (7), 109 (13), 83 (19), 69 (25), 57 [C(CH₃)₃⁺] (100)

UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 238 nm (4.25, Schulter), 246 (4.30), 254 (4.23, Schulter)

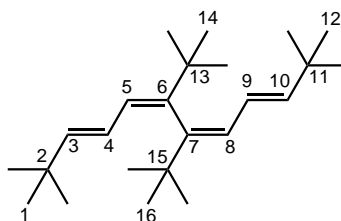
Elementaranalyse (C₃₂H₅₈, 442.8) ber. C 86.80 H 13.20

gef. C 86.81 H 13.35

Röntgenstrukturanalyse: Siehe S. 195

7.3.23 (5Z,7Z)-6,7-Di-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen (91)

Man löst 2.9 g (5.94 mmol) des Dibromids **90** unter Stickstoff in ca. 100 mL absolutem THF und fügt unter Eiskühlung langsam 40 mL (64 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in Hexan hinzu. Um das Dibromid zu metallieren ist es erforderlich, die Reaktionsmischung 2 h lang unter Rückfluss zu erhitzen. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und versetzt die Reaktionslösung mit ca. 100 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase noch 3 mal mit ca. 30 mL Et₂O extrahiert. Die organische Phase trocknet man mit MgSO₄ und entfernt das Lösungsmittel. Das erhaltene Rohprodukt kann entweder durch Sublimation oder durch Umkristallisieren (Et₂O/EtOH) gereinigt werden. Man erhält 1.3 g (3.94 mmol; 65 %) des Tetraens **91** in Form von farbloser Plättchen.

**91**

R_F (SiO₂/AgNO₃; Hexan): 0.10

Schmp. 55 °C

Sublimationspunkt 47 °C / 5*10⁻³ mbar

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.99 (s, 18 H, 1/12-H), 1.14 (s, 18 H, 14/16-H), 5.60 (d, 2 H, ³J_{3/10-H,4/9-H} = 15.5 Hz, 3/10-H), 5.89 (dd, 2 H, ³J_{4/9-H,5/8-H} = 10.4 Hz, ³J_{5/8-H,3/10-H} = 15.5 Hz, 4/9-H), 6.15 (d, 2 H, ³J_{5/8-H,4/9-H} = 10.4 Hz, 5/8-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 149.19 (s, C-6/7), 143.12 (d, C-3/10), 127.04 (d, C-5/8), 125.23 (d, C-4/9), 35.86 (s, C-13/15), 33.16 (s, C-2/11), 31.88 (q, C-14/16), 29.88 (q, C-1/12)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3041 \text{ cm}^{-1}$ (w), 3022 (w), 2967 (s), 2956 (s), 2903 (m), 2865 (m), 1638 (C=C, m), 1475 (m), 1460 (m), 1390 (*tert*-Bu, w), 1360 (*tert*-Bu, m), 1316 (w), 1258 (w), 1228 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 330 [M^+] (96), 315 [$M^+ - \text{CH}_3$] (8), 274 [$M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3 + 1$] (32), 259 [$M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_3 + 1$] (40), 245 [$M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - 2^* \text{CH}_3 + 2$] (24), 231 [$M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - 3^* \text{CH}_3 + 3$] (77), 217 [$M^+ - 2^* \text{C}(\text{CH}_3)_3 + 1$] (98), 189 (24), 175 (35), 161 [$M^+ - 3^* \text{C}(\text{CH}_3)_3 + 3$] (79), 133 (29), 105 [$M^+ - 4^* \text{C}(\text{CH}_3)_3 + 3$] (26), 95 (12), 91 (17), 83 (22), 69 (21), 57 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$] (100), 43 (20), 41 (55)

UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 222 nm (4.49, Schulter), 232 (4.60), 250 (4.43, Schulter)

Elementaranalyse ($\text{C}_{24}\text{H}_{42}$, 330.6) ber. C 87.19 H 12.81

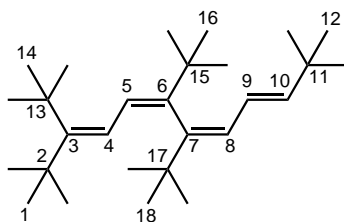
gef. C 87.20 H 12.93

Spezifischer Drehwert $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +130^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0.19$, Hexan, $l = 0.1 \text{ dm}$), $+135.3^\circ$ ($c = 0.3$, Hexan, $l = 1 \text{ dm}$)

Röntgenstrukturanalyse: Siehe S. 202

7.3.24 (5Z,7Z)-3,6,7-Tri-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen (**89**)

740 mg (1.59 mmol) des Bromids **88** werden unter Stickstoff in ca. 50 mL absolutem THF gelöst. Unter Eiskühlung gibt man 30 mL (48 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in Hexan hinzu. Nach der Zugabe wird noch 2 h unter Rückfluss erhitzt und zum Schluss unter Eiskühlung mit ca. 50 mL gesättigter NH_4Cl -Lösung hydrolysiert. Nach dem Trennen der Phasen, wird die Wasserphase 3 mal mit ca. 30 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man mit MgSO_4 . Nach chromatographischer Reinigung ($\text{SiO}_2/\text{AgNO}_3/\text{Hexan}$) erhält man 552 mg (1.12 mmol; 90 %) des Tetraens **89** in Form von farblosen Kristallen.



89

R_F (SiO₂/AgNO₃; Hexan): 0.12

Schmp. 61 °C

Sublimationspunkt 110 °C / 0.6 mbar

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.97 (s, 9 H, 12-H), 1.122 (s, 9 H, 16-H), 1.125 (s, 9 H, 1-H), 1.16 (s, 9 H, 18-H), 1.36 (s, 9 H, 14-H), 5.59 (d 1 H, ³J_{10-H,9-H} = 15.5 Hz, 10-H), 5.87 (dd, 1 H, ³J_{9-H,8-H} = 10.5 Hz, ³J_{9-H,10-H} = 15.5 Hz, 9-H), 5.87 (d, 1 H, ³J_{4-H,5-H} = 10.8 Hz, 4-H), 6.13 (d, 1 H, ³J_{8-H,9-H} = 10.5 Hz, 8-H), 6.72 (d, 1 H, ³J_{5-H,4-H} = 10.9 Hz, 5-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 153.03 (s, C-3), 149.11 (s, C-6), 148.84 (s, C-7), 143.03 (d, C-10), 126.44 (d, C-8), 126.14 (d, C-5), 125.16 (d, C-9), 122.89 (d, C-4), 39.10 (s, C-2), 37.41 (s, C-13), 36.16, 36.13 (s, C-15/17), 33.61 (q, C-14), 33.16 (s, C-11), 32.05 (q, C-1), 31.89, 31.88 (q, C-16/18), 29.85 (q, C-12)

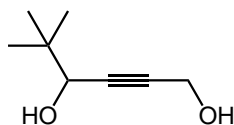
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2994 cm⁻¹ (m), 2953 (s), 2926 (m), 2904 (m), 2867 (m), 1390 (*tert*-Bu, w), 1363 (*tert*-Bu, m), 974 (m)

MS (70 eV): *m/z* (%) = 386 [M⁺] (42), 329 [M⁺-C(CH₃)₃] (26), 273 [M⁺-2*C(CH₃)₄+1] (100), 246 (5), 231 (3), 217 (17), 203 (8), 189 (5), 165 (8), 133 (5), 109 (23), 95 (3), 83 (10), 69 (5), 57 [C(CH₃)₃⁺] (95), 41 (13)

UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 238 nm (4.54), 258 (4.40, Schulter)

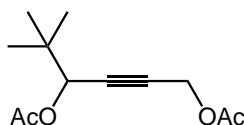
Elementaranalyse (C₂₈H₅₀, 386.7) ber. C 86.97 H 13.03
 gef. C 86.82 13.25

Röntgenstrukturanalyse: Siehe S. 207

7.3.25 5,5-Dimethyl-hex-2-in-1,4-diol (**96**)**96**

Unter Stickstoffatmosphäre tropft man bei 0 °C zu 4.3 mL (72.8 mmol) Propargylalkohol in ca. 80 mL abs. THF, 100 mL einer 1.6 M Lösung aus *n*-BuLi in Hexan. Anschließend wird 1 h unter Rückfluss erhitzt und bei -78 °C 10.3 mL (94.8 mmol) frisch destillierter Pivalinaldehyd in 20 mL THF zugegeben. Man rührt 12 h bei Raumtemperatur und hydrolysiert anschließend mit ca. 80 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung. Die Wasserphase wird 3-4 mal mit ca. 30 mL Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wird nach dem Entfernen des Lösungsmittels durch Säulenchromatographie (SiO₂/CH₂Cl₂, Elution mit Et₂O) gereinigt. Man erhält 7.35 g (51.67 mmol, 71 %) **96** als farblose Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[26]

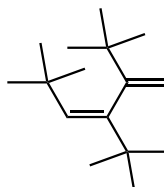
7.3.26 1,4-Diacetoxy-5,5-dimethyl-hex-2-in (**33**)**33**Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV2)

2.16 g (15.19 mmol) **96**; 40 mL Essigsäureanhydrid; 3.4 mL (41 mmol) wasserfreies Pyridin

Man erhält nach der säulenchromatographischen Reinigung (SiO₂/CH₂Cl₂) 3.03 g (13.39 mmol, 88 %, Lit.:^[26] 81 %) des Reaktionsproduktes **33** als farblose Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[26]

7.3.27 (3Z)-5,5-Dimethyl-2,3-di-*tert*-butyl-hexa-1,3-dien (34)



34

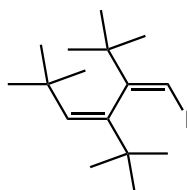
Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV2)

10.2 g (0.420 mol) Magnesiumspäne; 30.8 mL (0.283 mol) *tert*-Butylchlorid; 40.5 g (0.282 mol) CuBr; 25.6 g (0.295 mol) LiBr; 9.53 g (42.12 mmol) **33**

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ergibt die säulenchromatographische Reinigung (SiO₂/Hexan) 6.85 g (30.8 mmol, 73 %, Lit.:^[26] 63 %) des Diens **34** als farblose Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[26]

7.3.28 (1Z, 3Z)-1-Iod-5,5-dimethyl-2,3-di-*tert*-butyl-hexa-1,3-dien (93)



93

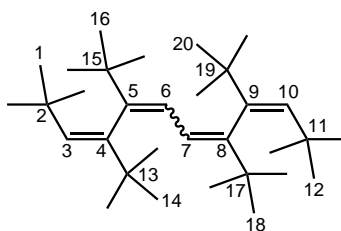
Zu 2.06 g (9.26 mmol) des Diens **34** in ca. 50 mL absolutem CH₂Cl₂ gibt man unter Stickstoff 1.5 g (9.26 mmol) ICl in ca. 5 mL CH₂Cl₂ und rührt bei Raumtemperatur. Nach vollständigem Umsatz des Eduktes (DC-Kontrolle, Laufmittel: Hexan), was nach ca. 45 min der Fall war, wird mit ca. 30 mL gesättigter Natriumbisulfitlösung hydrolysiert. Die Wasserphase extrahiert man mehrmals mit

Et₂O und die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer ohne Erwärmen entfernt. Das erhaltene Rohprodukt reinigt man durch Säulenchromatographie (SiO₂/Hexan). Es werden 2.62 g (7.52 mmol, 81 %, Lit.:^[26] 86 %) des Iodids **93** als farblose Flüssigkeit erzielt, welches im Tiefkühlfach aufbewahrt wird.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[26]

7.3.29 4,5,8,9-Tetra-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen (**57**)

Zu einer Suspension von 2.21 g (17.05 mmol) wasserfreiem NiCl₂ in ca. 50 mL absolutem Et₂O fügt man unter Stickstoff 3.42 g (9.82 mmol) des Iodids **93** hinzu. Bei Raumtemperatur werden langsam 17.1 mL (29.07 mmol) einer 1.7 M Lösung aus *tert*-BuLi in Pentan zugegeben, wobei sich die Lösung erwärmt und schwarz färbt. Die Reaktionsmischung rührt man 12 h bei Raumtemperatur und hydrolysiert anschließend mit gesättigter NH₄Cl-Lösung. Die Phasen werden getrennt und die Wasserphase 3 mal mit ca. 30 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man mit MgSO₄ und entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Der ölige Rückstand wird in Ethanol umkristallisiert. Man erzielt 706 mg (1.59 mmol; 32 %) **57** in Form von farblosen plättchenförmigen Kristallen.



57

R_F (SiO₂/AgNO₃; Hexan): 0.93

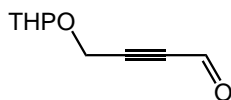
Schmelzpunkt 226 °C

98

Zu einer im Eisbad gekühlten Lösung aus 100 mg (0.53 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 150 mL absolutem Et₂O gibt man unter Stickstoffatmosphäre 25.5 mL (279 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran und 4.1 mL (70.21 mmol) Propargylalkohol. Die Reaktionslösung wird 5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 1 mL 25%iger Ammoniaklösung und 10 mL Methanol versetzt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Zum Abtrennen des Niederschlages und gleichzeitigem Trocknen der Lösung filtriert man mit MgSO₄. Das Rohprodukt wird nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels durch Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan/EtOAc = 20:1) gereinigt. Man erhält 9.56 g (68.20 mmol, 97 %, Lit.:^[88] 98 %) des Reaktionsproduktes **98** als farblose Flüssigkeit.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[88]

7.3.31 4-(Tetrahydro-pyran-2-yloxy)-but-2-inal (**99**)

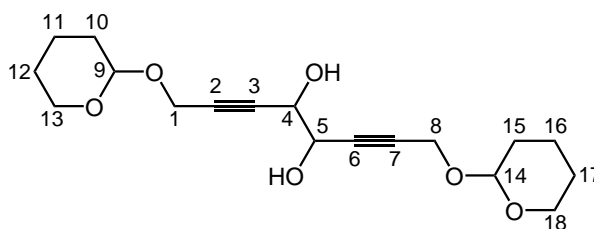


Zu 7.5 g (53.6 mmol) des THP-Ethers **98** in ca. 100 mL absolutem THF tropft man unter Stickstoffatmosphäre bei -35 bis -40 °C 33.8 mL (54.08 mmol) einer 1.6 M Lösung aus *n*-BuLi in Hexan. Anschließend wird 8.3 mL (107.3 mmol) DMF zugegeben und die Mischung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung gießt man bei 0-5 °C in eine gut gerührte Mischung aus 29.3 g KH₂PO₄ in 293 mL Wasser und ca. 100 mL Et₂O. Nach dem Trennen der Phasen, wird die Wasserphase mehrmals mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und reinigt das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂, Hexan/EtOAc = 9:1). Es werden 7.02 g (41.8 mmol, 78 %, Lit.:^[89] 94 %) der farblosen Flüssigkeit **99** erhalten.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[89]

7.3.32 1,8-Bis-(tetrahydro-pyran-2-yloxy)-octa-2,6-diin-4,5-diol (100)

Man tropft unter Stickstoff bei 0 °C 10.6 mL (118 mmol) TiCl_4 in ca. 100 mL absolutes THF. Anschließend wird 12.67 g (193.8 mmol) Zinkpulver und 6.4 mL (78.5 mmol) wasserfreies Pyridin hinzugefügt und 30 min bei 0 °C gerührt. Die Zugabe von 7.02 g (41.7 mmol) des Aldehyds **99** in ca. 10 mL absolutem THF erfolgt bei -50 °C. Darauf rührt man ca. 1 h bei 0 °C und bricht die Reaktion ab, sobald alles Edukt abreagiert hat (DC-Kontrolle). Es wird mit ca. 100 mL gesättigter K_2CO_3 -Lösung hydrolysiert und unter Vakuum filtriert. Die Phasen werden getrennt, die Wasserphase 4-5 mal mit 30 mL EtOAc extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel destilliert man ohne Wärmezufuhr ab. Das ölige und gelbrot gefärbte Rohprodukt reinigt man säulenchromatographisch (SiO_2 , Hexan/Aceton = 7:3) und erhält 1.4 g (4.14 mmol, 20 %) des empfindlichen Reaktionsproduktes **100** als leicht gelb gefärbtes Öl.

**100**

R_F (SiO_2 ; Hexan/Aceton = 7:3): 0.35

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.54-1.85 (m, 12 H, 10/11/12/15/16/17-H), 3.54-3.86 (m, 4 H, 13/18-H), 4.31, 4.33 (s, 2 H, 4/5-H), 4.44, 4.49 (s, 4 H, 1/8-H), 4.84-4.86 (m, 2 H, 9/14-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 96.70, 96.66 (d, C-9/14), 83.34, 83.32, 83.07, 83.05, 82.47, 82.27 (s, C-2/3/6/7), 65.99, 65.85 (d, C-4/5), 61.83, 61.80 (t, C-13/18), 54.23, 54.18, 54.17 (t, C-1/8), 30.03 (t, C-10/15), 25.17 (t, C-12/17), 18.91, 18.82, 18.76 (t, C-11/16)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3396 cm^{-1} (-OH, m), 2943 (s), 2869 (m), 1628 (w), 1606 (w),

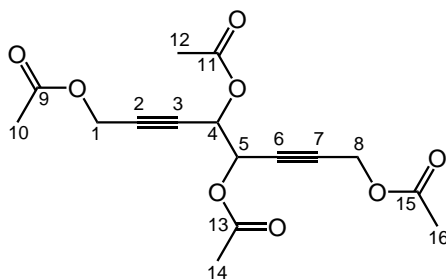
1468 (m), 1455 (m), 1442 (m), 1390 (m), 1347 (m), 1264 (m), 1202 (m), 1183 (m), 1118 (s), 1077 (s), 1056 (s), 1025 (s), 972 (m), 945 (m), 903 (m), 871 (m), 814 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 339 [$M^+ + H$] (3), 330 (1), 316 (1), 311 (8), 309 (7), 303 [$M^+ - 2 \cdot H_2O + 1$] (1), 295 (5), 288 (14), 281 (12), 273 (11), 264 (28), 257 (9), 246 (6), 233 (4), 231 (20), 229 (11), 220 (25), 219 [$M^+ - 2 \cdot H_2O - C_5H_9O + 2$] (100), 217 (10), 215 (6), 205 (69), 197 (7)

UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 192 nm (3.55), 234 (3.29)

7.3.33 1,4,5,8-Tetraacetoxy-octa-2,6-diin (97)

Man erhitzt 2.0 g (5.91 mmol) des Diols **100**, 100 mg (0.53 mmol) *p*-TsOH, 1 mL Wasser und 15 mL Essigsäure (99-100 %) 8 h unter Rückfluß. Anschließend läßt man abkühlen und versetzt mit 15 mL (159 mmol) Ac_2O . Die Reaktionsmischung wird 2 d unter Rückfluß erhitzt und langsam in gesättigte $NaHCO_3$ -Lösung getropft. Nach dem Trennen der Phasen extrahiert man die Wasserphase 3 mal mit Et_2O und trocknet die vereinigten organischen Phasen mit $MgSO_4$. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO_2 , $CH_2Cl_2/EtOAc$ = 9:1) gereinigt. Man erhält 1.29 g (3.81 mmol, 64 %) des Tetraacetates **97** als leicht gelb gefärbtes Öl.



97

R_F (SiO_2 ; $CH_2Cl_2/EtOAc$ = 9:1): 0.61

¹H NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.11, 2.11, 2.13, 2.13 (s, 12 H, 10/12/14/16-H), 4.71, 4.73 (s, 4 H, 1/8-H), 5.64, 5.69 (s, 2 H, 4/5-H)

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 169.81, 169.79, 169.12, 168.96 (s, C-9/11/13/15), 81.58, 81.45 (s, C-2/7), 79.45, 79.29 (s, C-3/6), 63.67 (d, C-4/5), 51.67, 51.65 (t, C-1/8), 20.49, 20.47, 20.46, 20.44 (q, C-10/12/14/16)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3485 cm^{-1} (w), 3478 (w), 2947 (m), 1748 (-C=O, s), 1435 (m), 1375 (s), 1218 (s), 1159 (m), 1028 (s), 969 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 356 [$\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$] (100), 298 (15), 279 (2), 264 (2), 258 (16), 238 (3), 221 (2), 211 (2), 196 (2), 180 (2), 161 (2), 160 (15), 140 (2), 138 (2), 120 (3), 105 (1)

UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 192 nm (3.37)

Elementaranalyse ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_8$, 338.3) ber. C 56.80 H 5.36

 gef. C 56.37 H 5.45

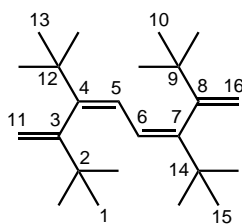
7.3.34 (4Z,6Z)-4,7-Di-*tert*-butyl-2,2,9,9-tetramethyl-3,8-dimethylen-deca-4,6-dien (**58**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 2)

6.0 g (247 mmol) Magnesiumspäne; 12 mL (110 mmol) *tert*-BuCl in ca. 50 mL abs. Et_2O ; 4.5 g (31.4 mmol) CuBr und 2.7 g (31.1 mmol) LiBr in ca. 150 mL abs. THF; 1.63 g (4.82 mmol) **97** in ca. 20 mL abs. THF; ca. 70 mL gesättigte NH_4Cl -Lösung

Nach dem Filtrieren über Kieselgel (Laufmittel: Hexan) und dem Umkristallisieren in EtOH erhält man 1.09 g (3.29 mmol, 68 %) des Reaktionsprodukts in Form von farblosen, nadelförmigen Kristallen. Das Tetraen **58** liegt in Form einer Mischung von 2 Diastereomeren im Verhältnis³¹ 70:30 vor.

³¹Das Verhältnis wurde aus dem ^1H NMR-Spektrum bestimmt



58

R_F (SiO₂/AgNO₃; Hexan): 0.72

Schmp. 65 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3082 cm⁻¹ (=CH₂, w), 2965 (s), 2904 (s), 2867 (m), 1616 (w), 1559 (w), 1475 (m), 1387 (*tert*-Bu, m), 1361 (*tert*-Bu, s), 1227 (m), 1197 (m), 1157 (m), 902 (CH₂-Def., s)

MS (70 eV): m/z (%) = 330 [M⁺] (10), 273 [M⁺-C(CH₃)₃] (44), 231 [M⁺-C(CH₃)₃-3*CH₃+3] (2), 218 (16), 217 [M⁺-2*C(CH₃)₃+1] (100), 203 [M⁺-2*C(CH₃)₃-CH₃+2] (7), 189 [M⁺-2*C(CH₃)₃-2*CH₃+3] (2), 175 [M⁺-2*C(CH₃)₃-3*CH₃+4] (7), 161 [M⁺-3*C(CH₃)₃+2] (40), 147 [M⁺-3*C(CH₃)₃-CH₃+3] (9), 133 [M⁺-3*C(CH₃)₃-2*CH₃+4] (15), 119 [M⁺-3*C(CH₃)₃-3*CH₃+5] (12), 109 (28), 91 (9), 83 (10), 69 (7), 57 [C(CH₃)₃⁺] (96), 44 (35)

UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 194 nm (4.13), 222 (3.96, Schulter), 260 (4.28)

Elementaranalyse (C₂₄H₄₂, 330.6) ber. C 87.19 H 12.81

gef. C 87.35 H 12.93

Diastereomer 1 (70 %):

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.09 (s, 18 H, 13/15-H), 1.14 (s, 18 H, 1/10-H), 4.76 (d, 2 H, ² $J_{11/16-H_A, 11/16-H_B}$ = 1.6 Hz, 11/16-H_A), 5.25 (d, 2 H, ² $J_{11/16-H_B, 11/16-H_A}$ = 1.6 Hz, 11/16-H_B), 6.13 (s, 2 H, 5/6-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 157.84 (s, C-3/8), 151.48 (s, C-4/7), 124.20 (d, C-5/6), 112.88 (t, C-11/16), 35.94 (s, C-12/14), 35.89 (s, C-2/9), 32.08 (q, C-1/10), 31.50 (q, C-13/15)

Diastereomer 2 (30 %):

$^1\text{H NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.09 (s, 18 H, 13/15-H), 1.15 (s, 18 H, 1/10-H), 4.75 (d, 2 H, $^2J_{11/16-\text{H}_\text{A},11/16-\text{H}_\text{B}}$ = 1.7 Hz, 11/16- H_A), 5.24 (d, 2 H, $^2J_{11/16-\text{H}_\text{B},11/16-\text{H}_\text{A}}$ = 1.7 Hz, 11/16- H_B), 6.08 (s, 2 H, 5/6-H)

$^{13}\text{C NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 157.87 (s, C-3/8), 151.24 (s, C-4/7), 124.39 (d, C-5/6), 113.62 (t, C-11/16), 35.89 (s, C-12/14), 35.57 (s, C-2/9), 32.13 (q, C-1/10), 31.56 (q, C-13/15)

7.4 Bromierungen

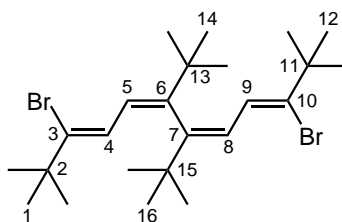
7.4.1 Bromierung von (5Z,7Z)-55

(3Z,5Z,7Z,9Z)-3,10-Dibrom-6,7-di-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen (90)

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 3)

3.0 g (6.75 mmol) (5Z,7Z)-55 in 75 mL CCl_4 ; 3.3 g (20.63 mmol) Brom in 10 mL CCl_4 ; 50 mL gesättigte Natriumbisulfidlösung

Der vollständige Umsatz des Edukts wird durch DC (SiO_2 , AgNO_3 /Hexan) kontrolliert. Bei größeren Ansätzen kann es erforderlich sein, nochmals eine kleine Menge Brom zuzugeben und einen weiteren Tag zu rühren. Tatsächlich mussten bei diesem Ansatz nochmals 300 mg (1.88 mmol) Brom zugegeben und die Mischung weitere 24 h gerührt werden. Nachdem man das Lösungsmittel abdestilliert hat, wird das Rohprodukt durch Sublimation gereinigt. Man erhält 2.92 g (5.98 mmol; 88 %) des Dibromids **90** in Form von farblosen Plättchen. Außerdem konnte die Entstehung von *tert*-Butylbromid bei der Reaktion sowohl durch ^1H NMR-Spektroskopie als auch durch Massenspektroskopie bestätigt werden. Dies erfolgte durch Vergleichsmessung einer Lösung von *tert*-Butylbromid in CCl_4 mit den abdestillierbaren Bestandteilen der Reaktionsmischung.



90

R_F (SiO₂/AgNO₃; Hexan): 0.75

Schmp. 98 °C

Sublimationspunkt 50 °C / 0.011 mbar

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.15 (s, 18 H, 1/12-H), 1.16 (s, 18 H, 14/16-H), 6.16 (d, 2 H, ³J_{4/9-H,5/8-H} = 9.8 Hz, 4/9-H), 6.52 (d, 2 H, ³J_{5/8-H,4/9-H} = 9.7 Hz, 5/8-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 155.03 (s, C-6/7), 140.86 (s, C-3/10), 126.00 (d, C-5/8), 123.74 (d, C-4/9), 40.17 (s, C-2/11), 36.84 (s, C-13/15), 32.30 (q, C-14/16), 30.09 (q, C-1/12)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2869 cm⁻¹ (w), 2908 (w), 2936 (m), 2968 (s), 3053 (w), 1392 (*tert*-Bu, w), 1385 (w), 1363 (*tert*-Bu, m), 1262 (s), 1225 (m), 785 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 490/488/486 [M^+] (7/15/8), 433/431/429 [$M^+-C(CH_3)_3$] (<1/1/<1), 373/375/377 [$M^+-2^*C(CH_3)_3+1$] (1/2/1), 337 (2), 295/293 [$M^+-2^*C(CH_3)_3-Br$] (3/1), 215 [$M^+-2^*C(CH_3)_3-2^*Br+1$] (2), 199 (2), 173 (3), 159 [$M^+-3^*C(CH_3)_3-2^*Br+2$] (5), 128 (3), 105 (3), 91 (3), 83 (2), 57 [$C(CH_3)_3^+$] (100), 41 (15)

UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 246 nm (4.41), 254 (4.37, Schulter)

HRMS C₂₄H₄₀Br₂ (486.1) ber. 486.1497

gef. 486.1500 ± 1.1 ppm

Röntgenstrukturanalyse: Siehe S. 221

Nachweis der Bildung von *tert*-Butylbromid

a) Lösung von *tert*-Butylbromid in CCl_4

¹H NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.81 (s, 9 H)

GC/MS (70 eV): $R_t = 127$ s

m/z (%) = 135 (<1), 124 (1), 121 [$M^+ - CH_3$] (30), 109 (1), 107 (2), 105 (1), 93 (2), 81 [$^{81}Br^+$] (2), 79 [$^{79}Br^+$] (2), 57 [$C(CH_3)_3^+$] (100), 55 (16), 53 (6), 51 (5), 42 (11), 41 (73)

b) *tert*-Butylbromid aus flüchtigem Bestandteil der Reaktionsmischung

1H NMR (200.1 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.81$ (s, 9 H)

GC/MS (70 eV): $R_t = 127$ s

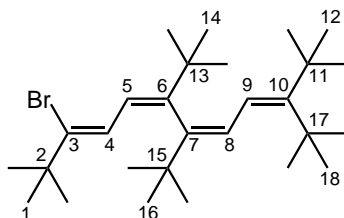
m/z (%) = 135 (<1), 133 (1), 123 (5), 121 [$M^+ - CH_3$] (5), 81 [$^{81}Br^+$] (<1), 79 [$^{79}Br^+$] (1), 58 (5), 57 [$C(CH_3)_3^+$] (100), 55 (2), 44 (7), 42 (2), 41 (33)

(3Z,5Z,7Z)-3-Brom-6,7,10-tri-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen (88)

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 3)

1.0 g (2.26 mmol) (5Z,7Z)-**55** in ca. 80 mL CCl_4 ; 420 mg (2.63 mmol) Brom in 5 mL CCl_4 ; 25 mL gesättigte Natriumbisulfitlösung

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch ($SiO_2/AgNO_3$, Hexan) gereinigt. Man erhält 577 mg (1.24 mmol; 55 %) des Reaktionsprodukts **88** in Form von farblosen Plättchen und 150 mg (0.34 mol) des Edukts (5Z,7Z)-**55** zurück.



88

R_F (SiO₂/AgNO₃; Hexan): 0.47

Schmp. 73 °C

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.13 (s, 9 H, 12-H), 1.15 (s, 9 H, 1-H), 1.16 (s, 9 H, 16-H), 1.17 (s, 9 H, 14-H), 1.36 (s, 9 H, 18-H), 5.83 (d, 1 H, $^3J_{9-H,8-H}$ = 11.1 Hz, 9-H), 6.19 (d, 1 H, $^3J_{4-H,5-H}$ = 9.7 Hz, 4-H), 6.52 (d, 1 H, $^3J_{5-H,4-H}$ = 9.7 Hz, 5-H), 6.74 (d, 1 H, $^3J_{8-H,9-H}$ = 11.1 Hz, 8-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 154.87 (s, C-6), 154.11 (s, C-10), 148.84 (s, C-7), 139.61 (s, C-3), 126.13 (d, C-8), 125.12 (d, C-5), 123.88 (d, C-4), 122.34 (d, C-9), 39.77 (s, C-2), 39.22 (s, C-11), 37.44 (s, C-17), 36.82 (s, C-13), 36.14 (s, C-15), 33.67 (q, C-18), 32.04 (q, C-12), 31.96 (q, C-14), 31.93 (q, C-16), 29.77 (q, C-1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2966 cm⁻¹ (s), 2921 (m), 2909 (m), 2869 (m), 1390 (*tert*-Bu, w), 1363 (*tert*-Bu, m)

MS (70 eV): m/z (%) = 466/464 [M⁺] (20/21), 410 (4), 409/407 [M⁺-C(CH₃)₃] (18/19), 353/351 [M⁺-2*C(CH₃)₃+1] (28/31), 326 (2), 297/295 [M⁺-3*C(CH₃)₃+2] (3/4), 271 [M⁺-2*C(CH₃)₃-Br] (4), 245/243 (9/9), 215 [M⁺-3*C(CH₃)₃-Br+1] (3), 173 (4), 164 (8), 159 [M⁺-4*C(CH₃)₃-Br+2] (3), 121 (3), 83 (16), 57 [C(CH₃)₃⁺] (100), 41 (13)

UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 246 nm (4.48), 260 (4.42, Schulter)

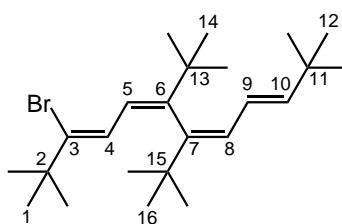
HRMS C₂₈H₄₉Br (464.3) ber. 464.3018

gef. 464.3014 \pm 0.9 ppm

7.4.2 (3Z,5Z,7Z,9E)-3-Brom-6,7,10-tri-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen (92)

Zu 100 mg (0.2048 mmol) des Dibromids **90** in ca. 30 mL absolutem THF tropft man bei -78 °C unter Stickstoffatmosphäre 6.25 mL (10 mmol) einer 1.6 M Lösung aus *n*-BuLi in *n*-Hexan. Die Reaktionslösung rührt man nach der Zugabe noch 30 min bei -78 °C, hydrolysiert mit 20 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Nach der Phasentrennung extrahiert man die Was-

serphase mehrmals mit Et₂O und trocknet die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (SiO₂/AgNO₃/Hexan) gereinigt. Man erhält 42 mg (0.1026 mmol, 50 %) des Reaktionsprodukts **92** als farbloses Öl.

**92**

R_F (SiO₂/AgNO₃; Hexan): 0.28

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (s, 9 H, 12-H), 1.05 (s, 9 H, 16-H), 1.08 (s, 9 H, 1-H), 1.10 (s, 9 H, 14-H), 5.54 (d, 1 H, ³*J*_{10-H,9-H} = 15.5 Hz, 10-H), 5.77 (dd, 1 H, ³*J*_{9-H,8-H} = 10.5 Hz, ³*J*_{9-H,10-H} = 15.5 Hz, 9-H), 6.07 (d, 1 H, ³*J*_{8-H,9-H} = 10.5 Hz, 8-H), 6.13 (d, 1 H, ³*J*_{4-H,5-H} = 9.7 Hz, 4-H), 6.45 (d, 1 H, ³*J*_{5-H,4-H} = 9.7 Hz, 5-H)

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 154.93 (s, C-6), 149.05 (s, C-7), 144.02 (d, C-10), 139.70 (s, C-3), 127.03 (d, C-8), 125.60 (d, C-5), 124.65 (d, C-9), 123.95 (d, C-4), 39.78 (s, C-2), 36.55 (s, C-13), 35.84 (s, C-15), 33.23 (s, C-11), 31.94 (q, C-14), 31.90 (q, C-16), 29.82 (q, C-12), 29.78 (q, C-1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2868 cm⁻¹ (s), 2905 (s), 2963 (s), 1572 (w), 1477 (m), 1463 (m), 1391 (*tert*-Bu, m), 1362 (*tert*-Bu, s), 1262 (m), 1227 (m), 1196 (m), 975 (m)

MS (70 eV): *m/z* (%) = 410/408 [M⁺] (65/68), 395/393 [M⁺-CH₃] (5/4), 353/351 [M⁺-C(CH₃)₃] (9/9), 339/337 [M⁺-C(CH₃)₃-CH₃+1] (8/8), 325/323 [M⁺-C(CH₃)₃-2*CH₃+2] (5/4), 311/309 [M⁺-C(CH₃)₃-3*CH₃+3] (8/8), 297/295 [M⁺-2*C(CH₃)₃+1] (12/13), 285/282 (5/7), 257 [M⁺-Br-C(CH₃)₃-CH₃] (5), 241/239 [M⁺-3*C(CH₃)₃+2] (4/4), 215 [M⁺-Br-2*C(CH₃)₃] (7), 187/185 (4), 173 (8), 159 [M⁺-Br-3*C(CH₃)₃+1] (14), 133 (5), 95 (4), 83 (7), 57 [C(CH₃)₃⁺] (100), 41 (15)

UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 238 nm (4.35), 254 (4.23, Schulter)

HRMS $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{Br}$ (408.2) ber. 408.2392

gef. 408.2401 ± 1.0 ppm

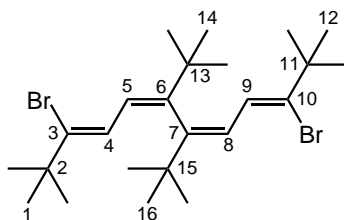
7.4.3 Bromierung von 91

(3Z,5Z,7Z,9Z)-3,10-Dibrom-6,7-di-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen (90)

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 3)

39 mg (0.118 mmol) **91** in ca. 10 mL CCl_4 , 328 mg Br_2 in ca. 5 mL CCl_4

Das Rohprodukt wird durch Sublimation gereinigt. Man erhält 9 mg (0.018 mmol, 16 %) von **90** als farblosen Feststoff.



90

Schmp. 98 °C

$^1\text{H NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.16 (s, 18 H, 1/12-H), 1.17 (s, 18 H, 14/16-H), 6.16 (d, 2 H, $^3J_{4/9-\text{H},5/8-\text{H}}$ = 9.7 Hz, 4/9-H), 6.52 (d, 2 H, $^3J_{5/8-\text{H},4/9-\text{H}}$ = 9.8 Hz, 5/8-H)

$^{13}\text{C NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): δ = 154.70 (s, C-6/7), 140.52 (s, C-3/10), 125.65 (d, C-5/8), 123.41 (d, C-4/9), 39.83 (s, C-2/11), 36.49 (s, C-13/15), 31.95 (q, C-14/16), 29.75 (q, C-1/12)

MS (70 eV): m/z (%) = 490/488/486 [M^+] (41/92/43), 377/375/373 [$\text{M}^+ - 2^*\text{C}(\text{CH}_3)_3 + 1$] (3/6/3), 353/352/351/350 [$\text{M}^+ - \text{Br} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$] (5/5/6/4), 323 (3),

295/293 [$M^+ - Br - 2 \cdot C(CH_3)_3$] (4/2), 199 (3), 173 (3), 164 (8), 149 (3), 95 (6), 83 (7), 57 [$C(CH_3)_3^+$] (100), 41 (13)

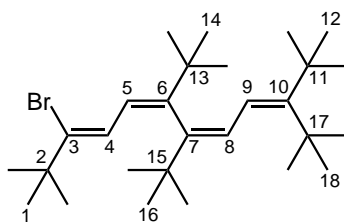
7.4.4 Bromierung von **89**

(3Z,5Z,7Z)-3-Brom-6,7,10-tri-tert-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen (88)

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 3)

50 mg (0.129 mmol) **89** in ca. 15 mL CCl_4 ; 21 mg (0.131 mmol) Brom in ca. 2 mL CCl_4

Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts ($SiO_2/AgNO_3/Hexan$) ergibt 24 mg (0.052 mmol, 40 %) des Bromids **88**.



88

1H NMR (200.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.13 (s, 9 H, 12-H), 1.148 (s, 9 H, 1-H), 1.153 (s, 9 H, 16-H), 1.17 (s, 9 H, 14-H), 1.36 (s, 9 H, 18-H), 5.83 (d, 1 H, $^3J_{9-H,8-H}$ = 11.1 Hz, 9-H), 6.19 (d, 1 H, $^3J_{4-H,5-H}$ = 9.7 Hz, 4-H), 6.52 (d, 1 H, $^3J_{5-H,4-H}$ = 9.7 Hz, 5-H), 6.74 (d, 1 H, $^3J_{8-H,9-H}$ = 11.1 Hz, 8-H)

^{13}C NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 154.73 (s, C-6), 153.99 (s, C-10), 148.70 (s, C-7), 139.78 (s, C-3), 125.99 (d, C-8), 124.97 (d, C-5), 123.74 (d, C-4), 122.19 (d, C-9), 39.63 (s, C-2), 39.08 (s, C-11), 37.29 (s, C-17), 36.69 (s, C-13), 36.00 (s, C-15), 33.52 (q, C-18), 31.90 (q, C-12), 31.82 (q, C-14), 31.79 (q, C-16), 29.62 (q, C-1)

MS (70 eV): m/z (%) = 466/464 [M^+] (23/25), 409/407 [$M^+ - C(CH_3)_3$] (17/21),

353/351 [$M^+ - 2 \cdot C(CH_3)_3 + 1$] (34/37), 327 (3), 297/295 [$M^+ - 3 \cdot C(CH_3)_3 + 2$] (4/5), 271 [$M^+ - 2 \cdot C(CH_3)_3 - Br$] (5), 245/243 (11/9), 215 [$M^+ - 3 \cdot C(CH_3)_3 - Br + 1$] (4), 187 (4), 164 (7), 133 (3), 109 (4), 83 (16), 69 (3), 57 [$C(CH_3)_3^+$] (100), 41 (12)

7.4.5 Bromierung von **58**

a) Äquimolare Menge an Brom

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 3)

200 mg (0.605 mmol) **58** in ca. 15 mL CCl_4 ; 151 mg Brom (0.944 mmol) in ca. 5 mL CCl_4 ; ca. 50 mL gesättigte Natriumbisulfitlösung

Nach säulenchromatographischer Reinigung ($SiO_2/AgNO_3$, Hexan) des Rohprodukts werden 110 mg (0.269 mmol, 44 %) des Monobromids **121** als farbloses Öl erhalten. Bei dem Reaktionsprodukt handelt es sich um eine Mischung aus drei verschiedenen Monobromiden, welche bisher nicht getrennt werden konnten. Bei den beiden Hauptbestandteilen (4*Z*,6*Z*)-**121** handelt es sich um Diastereomere, welche im Verhältnis³² 60:40 auftreten. Als Nebenbestandteil entsteht das Isomer (4*E*,6*Z*)-**121**.

R_F ($SiO_2/AgNO_3$; Hexan): 0.75

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3078\text{ cm}^{-1}$ ($=CH_2$, w), 2963 (s), 2905 (m), 2869 (m), 1475 (m), 1461 (m), 1391 (*tert*-Bu, m), 1363 (*tert*-Bu, s), 1223 (m), 1196 (m), 886 ($=CH_2$ -Def., s), 831 (m), 792 (m), 719 (m)

GC/MS (70 eV):

a) $R_t = 16.15\text{ min}$: m/z (%) = 410/408 [M^+] (2/2), 353/351 [$M^+ - C(CH_3)_3$] (4/4), 297/295 [$M^+ - 2 \cdot C(CH_3)_3 + 1$] (7/7), 272 [$M^+ - Br - C(CH_3)_3$] (12), 257 [$M^+ - Br - C(CH_3)_3 - CH_3$] (3), 230 (2), 217 (4), 215 [$M^+ - Br - 2 \cdot C(CH_3)_3$] (22), 201 [$M^+ - Br - 2 \cdot C(CH_3)_3 - CH_3 + 1$] (8), 187 [$M^+ - Br - 2 \cdot C(CH_3)_3 - 2 \cdot CH_3 + 2$] (2),

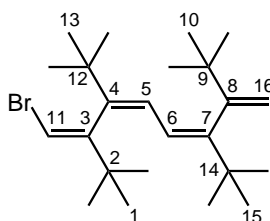
³²Das Verhältnis wurde aus dem 1H NMR-Spektrum bestimmt

173 $[M^+ - Br - 2 * C(CH_3)_3 - 3 * CH_3 + 3]$ (10), 159 $[M^+ - Br - 3 * C(CH_3)_3 + 1]$ (17), 145 $[M^+ - Br - 3 * C(CH_3)_3 - CH_3 + 2]$ (4), 133 (3), 91 (3), 69 (2), 58 (4), 57 $[C(CH_3)_3]^+$ (100)

b) $R_t = 16.28$ min: m/z (%) = 410/408 $[M^+]$ (1/1), 353/351 $[M^+ - C(CH_3)_3]$ (5/6), 297/295 $[M^+ - 2 * C(CH_3)_3 + 1]$ (7/8), 272 $[M^+ - Br - C(CH_3)_3]$ (7), 215 $[M^+ - Br - 2 * C(CH_3)_3]$ (24), 201 $[M^+ - Br - 2 * C(CH_3)_3 - CH_3 + 1]$ (7), 187 $[M^+ - Br - 2 * C(CH_3)_3 - 2 * CH_3 + 2]$ (2), 173 $[M^+ - Br - 2 * C(CH_3)_3 - 3 * CH_3 + 3]$ (10), 159 $[M^+ - Br - 3 * C(CH_3)_3 + 1]$ (31), 145 $[M^+ - Br - 3 * C(CH_3)_3 - CH_3 + 2]$ (3), 133 (3), 121 (3), 83 (3), 58 (4), 57 $[C(CH_3)_3]^+$ (100)

UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 193 nm (4.16), 197 (4.15), 259 (4.29)

Elementaranalyse ($C_{24}H_{41}Br$, 409.5) ber. C 70.39 H 10.09
 gef. C 70.74 H 10.33



(4Z,6Z)-**121**

3-(Z)-Brommethylen-4,7-di-tert-butyl-2,2,9,9-tetramethyl-8-methylen-(4Z,6Z)-deca-4,6-dien ((4Z,6Z)-121), Diastereomer 1 (ca. 60 % des Gemisches)

1H NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.09 (s, 9 H, 15-H), 1.14 (s, 9 H, 10-H), 1.18 (s, 18 H, 1/13-H), 4.80 (d, 1 H, $^2J_{16-H_A,16-H_B} = 1.5$ Hz, 16- H_A), 5.26 (d, 1 H, $^2J_{16-H_B,16-H_A} = 1.5$ Hz, 16- H_B), 5.98 (d, 1 H, $^3J_{6-H,5-H} = 10.9$ Hz, 6-H), 6.26 (d, 1 H, $^3J_{5-H,6-H} = 11.0$ Hz, 5-H), 6.39 (s, 1 H, 11-H)

^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 157.50 (s, C-8), 154.95 (s, C-3), 152.60 (s, C-7), 147.12 (s, C-4), 126.93 (d, C-5), 123.73 (d, C-6), 112.96 (t, C-16), 105.44

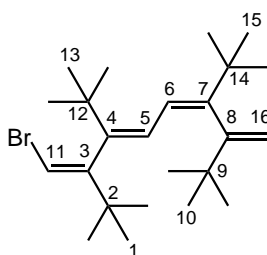
(d, C-11), 38.63 (s, C-2), 35.91 (s, C-14), 35.84 (s, C-9), 35.61 (s, C-12), 32.05 (q, C-10), 31.96, 31.85 (q, C-1/13), 31.45 (q, C-15)

3-(Z)-Brommethylen-4,7-di-*tert*-butyl-2,2,9,9-tetramethyl-8-methylen-(4Z,6Z)-deca-4,6-dien ((4Z,6Z)-121), Diastereomer 2 (ca. 40 % des Gemisches)

$^1\text{H NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.09 (s, 9 H, 15-H), 1.17 (s, 9 H, 10-H), 1.19 (s, 9 H, 13-H), 1.20 (s, 9 H, 1-H), 4.74 (d, 1 H, $^2J_{16-\text{H}_\text{A},16-\text{H}_\text{B}} = 1.7$ Hz, 16- H_A), 5.25 (d, 1 H, $^2J_{16-\text{H}_\text{B},16-\text{H}_\text{A}} = 1.7$ Hz, 16- H_B), 5.96 (d, 1 H, $^3J_{6-\text{H},5-\text{H}} = 11.2$ Hz, 6-H), 6.20 (d, $^3J_{5-\text{H},6-\text{H}} = 11.2$ Hz, 5-H), 6.39 (s, 1 H, 11-H)

$^{13}\text{C NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 157.88 (s, C-8), 154.82 (s, C-3), 152.53 (s, C-7), 147.05 (s, C-4), 123.89 (d, C-5), 123.68 (d, C-6), 113.68 (t, C-16), 106.26 (d, C-11), 38.24 (s, C-2), 35.87 (s, C-14), 35.68 (s, C-12), 35.53 (s, C-9), 32.15 (q, C-10), 32.01 (q, C-1), 31.91 (q, C-13), 31.54 (q, C-15)

(Z)-3-Brommethylen-4,7-di-*tert*-butyl-2,2,9,9-tetramethyl-8-methylen-(4E, 6Z)-deca-4,6-dien ((4E,6Z)-121), Nebenbestandteil



(4E,6Z)-121

$^1\text{H NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.10 (s, 9 H, 1-H), 1.11 (s, 9 H, 10-H), 1.16 (s, 9 H, 15-H), 1.31 (s, 9 H, 13-H), 4.74 (d, 1 H, $^2J_{16-\text{H}_\text{A},16-\text{H}_\text{B}} = 1.6$ Hz, 16- H_A), 5.20 (d, 1 H, $^2J_{16-\text{H}_\text{B},16-\text{H}_\text{A}} = 1.5$ Hz, 16- H_B), 5.72 (d, 1 H, $^3J_{5-\text{H},6-\text{H}} = 11.8$ Hz, 5-H), 6.19 (s, 1 H, 11-H), 6.61 (d, 1 H, $^3J_{6-\text{H},5-\text{H}} = 11.8$ Hz, 6-H)

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 159.03 (s, C-3), 157.88 (s, C-8), 154.35 (s, C-7), 144.35 (s, C-4), 126.73 (d, C-5), 121.32 (d, C-6), 112.86 (t, C-16), 103.82 (d, C-11), 38.80 (s, C-2), 36.06 (s, C-14), 35.53 (s, C-9), 34.60 (s, C-12), 31.91 (q, C-10), 31.37 (q, C-13/15), 31.24 (q, C-1)

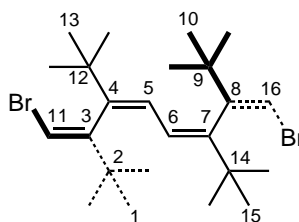
b) Bromüberschuß

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 3)

280 mg (0.847 mmol) **58** in ca. 20 mL CCl_4 ; 500 mg Brom (3.12 mmol) in ca. 5 mL CCl_4 ; ca. 50 mL gesättigte Natriumbisulfitlösung

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels reinigt man das Produktgemisch durch Säulenchromatographie ($\text{SiO}_2/\text{AgNO}_3/\text{Hexan}$). Man erhält 62 mg (0.127 mmol, 15 %) des *anti*-(4*Z*,6*Z*)-**122** Diastereomers, 69 mg (0.141 mmol, 17 %) des *syn*-(4*Z*,6*Z*)-**122** Diastereomers und 13 mg (0.027 mmol, 3 %) des Isomers (4*E*,6*Z*)-**122**.

anti-(4*Z*,6*Z*)-3,8-Bis-*Z*-brommethylen-4,7-di-*tert*-butyl-2,2,9,9-tetramethyl-deca-4,6-dien (*anti*-(4*Z*,6*Z*)-**122**)



anti-(4*Z*,6*Z*)-**122**

R_F ($\text{SiO}_2/\text{AgNO}_3$; Hexan): 0.68

Schmp. 171 °C

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.18 (s, 18 H, 13/15-H), 1.21 (s, 18 H, 1/10-H), 6.05 (s, 2 H, 5/6-H), 6.40 (s, 2 H, 11/16-H)

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 154.87 (s, 3/8-C), 148.33 (s, 4/7-C), 126.04

(d, 5/6-C), 106.21 (d, 11/16-C), 38.15 (s, 2/9-C), 35.62 (s, 12/14-C), 31.97 (q, 1/10-C), 31.75 (q, 13/15-C)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963 cm^{-1} (s), 2903 (m), 2866 (m), 1464 (m), 1390 (*tert*-Bu, w), 1362 (*tert*-Bu, s), 1323 (w), 1252 (m), 1222 (m), 1195 (m), 887 (m), 834 (m), 794 (s), 733 (m), 713 (s), 655 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 490/488/486 [M^+] (5/11/5), 419/417/415 [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_3 + 1$] (2/4/2), 394/392 [$\text{M}^+ - \text{Br} - \text{CH}_3$] (1/1), 337/335 [$\text{M}^+ - \text{Br} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_3$] (3/2), 271 [$\text{M}^+ - 2^* \text{Br} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$] (2), 257 [$\text{M}^+ - 2^* \text{Br} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_3 + 1$] (4), 216 (2), 215 [$\text{M}^+ - 2^* \text{Br} - 2^* \text{C}(\text{CH}_3)_3 + 1$] (6), 185 (2), 173 (3), 159 [$\text{M}^+ - 2^* \text{Br} - 3^* \text{C}(\text{CH}_3)_3 + 2$] (7), 141 (2), 128 (3), 115 (2), 91 (4), 77 (3), 57 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$] (100), 55 (5), 43 (2)

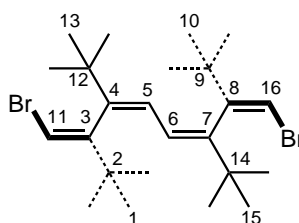
UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 202 nm (4.20), 254 (4.26, Schulter), 260 (4.29)

HRMS $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Br}_2$ (486.15) ber. 486.1497

gef. 486.1489 \pm 1.0 ppm

Röntgenstrukturanalyse: Siehe S. 226

syn-(4*Z*,6*Z*)-3,8-Bis-*Z*-brommethylen-4,7-di-*tert*-butyl-2,2,9,9-tetramethyl-deca-4,6-dien (*syn*-(4*Z*,6*Z*)-122)



syn-(4*Z*,6*Z*)-122

R_F ($\text{SiO}_2/\text{AgNO}_3$; Hexan): 0.40

Schmp. 119 °C

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.175 (s, 18 H, 1/10-H), 1.181 (s, 18 H, 13/15-H), 6.09 (s, 2 H, 5/6-H), 6.43 (s, 2 H, 11/16-H)

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 154.59 (s, 3/8-C), 148.28 (s, 4/7-C), 126.40

(d, 5/6-C), 105.63 (d, 11/16-C), 38.51 (s, 2/9-C), 35.56 (s, 12/14-C), 31.88 (q, 1/10-C), 31.76 (q, 13/15-C)

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2959 \text{ cm}^{-1}$ (s), 2902 (m), 2866 (m), 1464 (m), 1390 (*tert*-Bu, m), 1363 (*tert*-Bu, s), 1324 (w), 1262 (m), 1224 (m), 1196 (m), 890 (m), 835 (m), 792 (s), 719 (s), 652 (m)

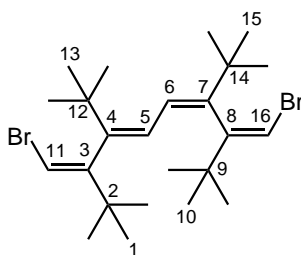
MS (70 eV): m/z (%) = 490/488/486 [M^+] (6/8/6), 475/473/471 [$M^+ - \text{CH}_3$] (2/6/2), 431/429/427 (1/2/1), 419/417/415 [$M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_3 + 1$] (2/3/2), 394/392 [$M^+ - \text{Br} - \text{CH}_3$] (1,1), 337/335 [$M^+ - \text{Br} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_3$] (2/2), 295 (2), 269 (12), 257 [$M^+ - 2^* \text{Br} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_3 + 1$] (4), 215 [$M^+ - 2^* \text{Br} - 2^* \text{C}(\text{CH}_3)_3 + 1$] (7), 213 (7), 171 (6), 159 [$M^+ - 2^* \text{Br} - 3^* \text{C}(\text{CH}_3)_3 + 2$] (6), 157 [$M^+ - 2^* \text{Br} - 3^* \text{C}(\text{CH}_3)_3$] (7), 128 (5), 115 (5), 91 (6), 57 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$] (100), 55 (5)

UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 202 nm (4.17), 254 (4.18, Schulter), 262 (4.21)

HRMS $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Br}_2$ (486.15) ber. 486.1497

gef. $486.1484 \pm 0.8 \text{ ppm}$

(4*E*,6*Z*)-3,8-Bis-*Z*-brommethylen-4,7-di-*tert*-butyl-2,2,9,9-tetramethyl-deca-4,6-dien



(4*E*,6*Z*)-122

R_F ($\text{SiO}_2/\text{AgNO}_3$; Hexan): 0.59

Schmp. 86 °C

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.12 (s, 9 H, 1-H), 1.16 (s, 9 H, 10-H), 1.26 (s, 9 H, 15-H), 1.32 (s, 9 H, 13-H), 5.56 (d, 1 H, $^3J_{5-\text{H},6-\text{H}} = 11.9 \text{ Hz}$, 5-H), 6.18 (s, 1 H, 11-H), 6.34 (s, 1 H, 16-H), 6.75 (d, 1 H, $^3J_{6-\text{H},5-\text{H}} = 11.9 \text{ Hz}$, 6-H)

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 159.15 (s, 3-C), 154.84 (s, 8-C), 150.27 (s, 7-C), 146.06 (s, 4-C), 126.90 (d, 5-C), 124.04 (d, 6-C), 105.59 (d, 16-C), 103.76 (d, 11-C), 39.10 (s, 2-C), 38.16 (s, 9-C), 35.80 (s, 14-C), 34.77 (s, 12-C), 31.90 (q, 15-C), 31.87 (q, 10-C), 31.52 (q, 13-C), 31.30 (q, 1-C)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2965 cm^{-1} (s), 2926 (m), 2902 (m), 2867 (m), 1478 (m), 1459 (m), 1362 (*tert*-Bu, s), 1280 (m), 1225 (m), 1211 (m), 1190 (m), 1097 (w), 1028 (w), 920 (m), 882 (m), 833 (m), 788 (s), 728 (s), 709 (s), 654 (m), 595 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 490/488/486 (4/9/4), 475/473/471 [M^+ - CH_3] (2/4/2), 419/417/415 [M^+ - $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ - CH_3 +1] (1/2/1), 394/392 [M^+ -Br- CH_3] (1,<1), 337/335 [M^+ -Br- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ - CH_3] (2/2), 295 (1), 257 [M^+ -2*Br- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ - CH_3 +1] (2), 216 (1), 215 [M^+ -2*Br-2* $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ +1] (6), 189 (2), 173 (4), 159 [M^+ -2*Br-3* $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ +2] (5), 133 (3), 105 (6), 91 (7), 71 (7), 69 (8), 57 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$] (100), 43 (10)

UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 200 nm (4.34), 262 (4.44)

HRMS $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Br}_2$ (486.15) ber. 486.1497
gef. 486.1491 \pm 0.7 ppm

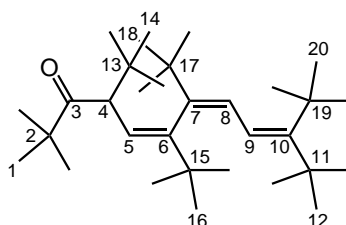
7.5 Epoxidierungsversuche mit *m*CPBA

7.5.1 Epoxidierung von (5Z,7Z)-**55**

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 4)

200 mg (0.452 mmol) (5Z,7Z)-**55** in ca. 15 mL CH_2Cl_2 ; 136 mg (0.449-0.678 mmol) *m*CPBA (57-86 %)

Man rührt 1 h lang bei Raumtemperatur und reinigt das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (SiO_2 , Hexan: CH_2Cl_2 = 9:1). Das Keton **136** liegt in Form von 2 Diastereomeren vor. Es werden 131 mg (0.286 mmol, 63 %) von Diastereomer 1 als farblosen Feststoff, 10 mg (0.022 mmol, 5 %) von Diastereomer 2 als farbloses Öl und 49 mg (0.111 mmol) des Edukts erhalten.

(5*Z*,7*Z*)-4,6,7,10-Tetra-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-5,7,9-trien-3-on (136)**136**

Diastereomer 1

R_F (SiO₂; Hexan/CH₂Cl₂ = 9:1): 0.29**Schmp.** 74 °C

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (s, 9 H, 14-H), 1.12 (s, 9 H, 18-H), 1.18 (s, 9 H, 1-H), 1.19 (s, 9 H, 12-H), 1.24 (s, 9 H, 16-H), 1.36 (s, 9 H, 20-H), 3.58 (d, 1 H, ³*J*_{4-H,5-H} = 10.3 Hz, 4-H), 5.79 (d, 1 H, ³*J*_{5-H,4-H} = 10.3 Hz, 5-H), 5.94 (d, 1 H, ³*J*_{9-H,8-H} = 11.9 Hz, 9-H), 6.80 (d, 1 H, ³*J*_{8-H,9-H} = 11.9 Hz, 8-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 219.68 (s, C-3), 153.26 (s, C-10), 148.23 (s, C-6), 147.09 (s, C-7), 128.90 (d, C-5), 128.56 (d, C-8), 123.47 (d, C-9), 56.5 (d, C-4), 44.49 (s, C-2), 39.19 (s, C-11), 37.43 (s, C-13), 37.32, 37.29 (s, C-13/19), 35.87 (s, C-15), 33.79 (q, C-20), 32.83 (q, C-16), 32.68 (q, C-18), 32.02 (q, C-12), 29.29 (q, C-14), 28.02 (q, C-1)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 cm⁻¹ (s), 2904 (m), 2870 (m), 1685 (-C=O, m), 1476 (m), 1462 (m), 1391 (*tert*-Bu, m), 1364 (*tert*-Bu, s), 1211 (s), 1192 (m), 1051 (m), 996 (m), 928 (m), 670 (m), 571 (m), 531 (m)

MS (70 eV): *m/z* (%) = 459 [M⁺+1] (45), 404 (2), 402 [M⁺-C(CH₃)₃+1] (17), 374 [M⁺-C(CH₃)₃-CO+1] (25), 346 (15), 318 [M⁺-2*C(CH₃)₃-CO+2] (23), 289 [M⁺-3*C(CH₃)₃+2] (17), 261 [M⁺-3*C(CH₃)₃-CO+2] (100), 233 [M⁺-4*C(CH₃)₃+3] (12), 219 (15), 205 [M⁺-4*C(CH₃)₃-CO+3] (29), 153 (10), 133 (6), 109 (9), 85 (21), 83 (32)

UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 192 nm (4.20), 260 (4.35)

Elementaranalyse (C ₃₂ H ₅₈ O, 458.8)	ber.	C 83.77	H 12.74
	gef.	C 83.64	H 12.80

Diastereomer 2

R_F (SiO₂; Hexan/CH₂Cl₂ = 9:1): 0.25

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.02, 1.10, 1.12, 1.13 (s, 36 H, 1/12/14/16-H), 1.26 (s, 9 H, 18-H), 1.34 (s, 9 H, 20-H), 3.61 (d, 1 H, ³J_{4-H,5-H} = 10.5 Hz, 4-H), 5.69 (d, 1 H, ³J_{9-H,8-H} = 11.8 Hz, 9-H), 5.86 (d, 1 H, ³J_{5-H,4-H} = 10.5 Hz, 5-H), 6.79 (d, 1 H, ³J_{8-H,9-H} = 11.8 Hz, 8-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 219.56 (s, C-3), 153.06 (s, C-10), 148.55 (s, C-6), 147.39 (s, C-7), 127.94, 127.70 (d, C-5/8), 122.68 (d, C-9), 54.53 (d, C-4), 44.22 (s, C-2), 39.05 (s, C-11), 37.27, 37.02, 36.01, 35.44 (s, C-13/15/17/19), 33.67 (q, C-12), 32.54, 32.49, 31.55, 29.59, 28.75 (q, C-1/14/16/18/20)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2959 cm⁻¹ (s), 2923 (s), 2870 (m), 1690 (-C=O, s), 1478 (m), 1391 (*tert*-Bu, m), 1364 (*tert*-Bu, s), 1212 (s), 1193 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 458 [M^+] (4), 401 [$M^+ - C(CH_3)_3$] (2), 373 [$M^+ - C(CH_3)_3 - CO$] (3), 345 [$M^+ - 2 * C(CH_3)_3 + 1$] (2), 318 (2), 317 [$M^+ - 2 * C(CH_3)_3 - CO + 1$] (8), 289 [$M^+ - 3 * C(CH_3)_3 + 2$] (5), 273 (1), 262 (5), 261 [$M^+ - 3 * C(CH_3)_3 - CO + 2$] (20), 247 (1), 233 [$M^+ - 4 * C(CH_3)_3 + 3$] (3), 219 (2), 205 [$M^+ - 4 * C(CH_3)_3 - CO + 3$] (14), 177 [$M^+ - 5 * C(CH_3)_3 + 4$] (5), 139 (4), 135 (6), 109 (7), 83 (17), 69 (8), 57 [$C(CH_3)_3^+$] (100), 55 (9)

UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 195 nm (4.02), 254 (4.26), 260 (4.26)

HRMS	C ₃₂ H ₅₀ O (458.45)	ber.	458.4488
		gef.	458.4493 ± 1.0 ppm

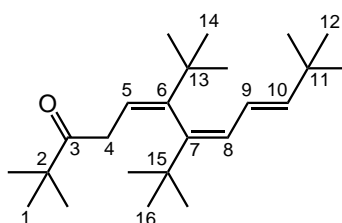
7.5.2 Epoxidierung von 91

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 4)

200 mg (0.606 mmol) **91** in ca. 15 mL CH₂Cl₂; 183 mg (0.604-0.912 mmol) *m*CPBA (57-86 %)

Nach 3stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan:CH₂Cl₂ = 1:1) gereinigt. Man erzielt 30 mg (0.087 mmol, 14 %) des Ketons **142** als Öl und 30 mg (0.09 mmol) des Edukts **91**.

(5*Z*,7*Z*)-6,7-Di-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-5,7,9-trien-3-on (142)



142

R_F (SiO₂; Hexan/CH₂Cl₂ = 7:3): 0.53

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.96 (s, 9 H, 12-H), 1.08 (s, 9 H, 1-H), 1.13 (s, 9 H, 16-H), 1.14 (s, 9 H, 14-H), 2.91 (dd, 1 H, ³*J*_{4-H_A,5-H} = 5.0 Hz, ²*J*_{4-H_A,4-H_B} = 18.7 Hz, 4-H_A), 3.30 (dd, 1 H, ³*J*_{4-H_B,5-H} = 8.5 Hz, ²*J*_{4-H_B,4-H_A} = 18.7 Hz, 4-H_B), 5.57 (d, 1 H, ³*J*_{10-H,9-H} = 15.6 Hz, 10-H), 5.85 (dd, 1 H, ³*J*_{5-H,4-H_A} = 5.1 Hz, ³*J*_{5-H,4-H_B} = 8.4 Hz, 5-H), 5.88 (dd, 1 H, ³*J*_{9-H,8-H} = 10.7 Hz, ³*J*_{9-H,10-H} = 15.7 Hz, 9-H), 6.12 (d, 1 H, ³*J*_{8-H,9-H} = 10.6 Hz, 8-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 214.24 (s, C-3), 150.91 (s, C-6), 148.86 (s, C-7), 143.58 (d, C-10), 127.19 (d, C-8), 119.81 (d, C-5), 44.00 (s, C-2), 38.18 (t, C-4), 36.15 (s, C-13), 35.44 (s, C-15), 33.24 (s, C-11), 32.08 (q, C-14), 31.89 (q, C-16), 29.72 (q, C-12), 26.49 (q, C-1)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2964 cm⁻¹ (s), 2906 (s), 2870 (s), 1710 (-C=O, s), 1677 (C=C, m), 1478 (s), 1466 (s), 1393 (*tert*-Bu, m), 1365 (*tert*-Bu, s), 1227 (m), 1198 (m), 1065 (m), 981 (=CH-Def., s)

MS (70 eV): *m/z* (%) = 346 [M⁺] (7), 289 [M⁺-C(CH₃)₃] (37), 233 [M⁺-2*C(CH₃)₃+1] (16), 231 (5), 205 [M⁺-2*C(CH₃)₃-CO+1] (9), 189 (6), 163 (3), 135 (6), 133 (7), 119 (4), 91 (4), 85 (12), 69 (4), 57 [C(CH₃)₃⁺] (100), 55 (7), 41

(18)

UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 194 nm (4.04), 240 (4.23)Elementaranalyse (C₂₄H₄₂O, 346.6) ber. C 83.17 H 12.21

gef. C 83.17 H 12.25

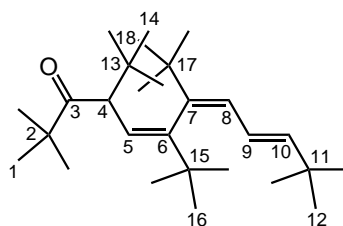
7.5.3 Epoxidierung von **89**

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 4)

200 mg (0.517 mmol) **89** in ca. 15 mL abs. CH₂Cl₂; 156 mg (0.515-0.777 mmol) *m*CPBA (57-86 %)

Die Reaktionsmischung wird 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan:CH₂Cl₂ = 1:1) gereinigt. Man erhält 39 mg (0.097 mmol, 18 %) des Ketons **140** als öliges Diastereomeregemisch, 8 mg (0.020 mmol, 4 %) des Ketons **141** als farblosen, amorphen Feststoff und 50 mg (0.129 mmol) des Edukts **89**.

(5*Z*,7*Z*)-4,6,7-Tri-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-5,7,9-trien-3-on (**140**)

**141****R_F** (SiO₂; Hexan/CH₂Cl₂ = 9:1): 0.11

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (s, 9 H, 14-H), 1.00 (s, 9 H, 12-H), 1.12 (s, 9 H, 16-H), 1.18 (s, 9 H, 1-H), 1.20 (s, 9 H, 18-H), 3.57 (d, 1 H, ³*J*_{4-H,5-H} = 10.5 Hz, 4-H), 5.53 (d, 1 H, ³*J*_{10-H,9-H} = 15.3 Hz, 10-H), 5.81 (d, 1 H, ³*J*_{5-H,4-H} = 10.5 Hz, 5-H), 6.01 (dd, 1 H, ³*J*_{9-H,8-H} = 10.9 Hz, ³*J*_{9-H,10-H} = 15.3 Hz, 9-H), 6.12 (d, 1 H, ³*J*_{8-H,9-H} = 10.9 Hz, 8-H)

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 219.58 (s, C-3), 148.32 (s, C-6), 147.89 (s, C-7), 142.79 (d, C-10), 129.11 (d, C-8), 128.92 (d, C-5), 126.48 (d, C-9), 56.5 (d, C-4), 44.53 (s, C-2), 37.18 (s, C-13), 35.32 (s, C-17), 33.28 (s, C-11), 32.70 (q, C-18), 32.61 (q, C-16), 29.72 (q, C-12), 29.46 (q, C-14), 28.02 (q, C-1)

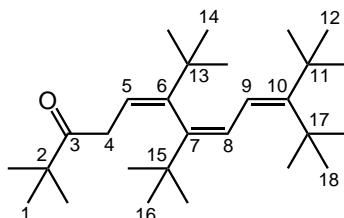
IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2962 cm^{-1} (s), 2906 (s), 2870 (m), 1691 (-C=O, m), 1476 (m), 1465 (m), 1392 (*tert*-Bu, m), 1365 (*tert*-Bu, s)

MS (70 eV): m/z (%) = 403 [$\text{M}^+ + 1$] (<1), 346 [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3 + 1$] (1), 318 [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{CO} + 1$] (6), 289 [$\text{M}^+ - 2 * \text{C}(\text{CH}_3)_3 + 1$] (7), 261 [$\text{M}^+ - 2 * \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{CO} + 1$] (55), 233 [$\text{M}^+ - 3 * \text{C}(\text{CH}_3)_3 + 2$] (4), 205 [$\text{M}^+ - 3 * \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{CO} + 2$] (64), 191 (6), 135 (7), 91 (4), 83 (16), 57 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$] (100)

UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 192 nm (4.04), 246 (4.31)

HRMS $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{O}$ (402.39) ber. 402.3862
 gef. 402.3859 ± 1.8 ppm

(5*Z*,7*Z*)-6,7,10-Tri-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-5,7,9-trien-3-on (141)



140

R_F (SiO_2 ; Hexan/ CH_2Cl_2 = 9:1): 0.26

Schmp. 70 °C

^1H NMR(400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.08, 1.12, 1.14, 1.16 (s, 36 H, 1/12/14/16-H), 1.35 (s, 9 H, 18-H), 2.94 (dd, 1 H, $^3J_{4-\text{H}_\text{A},5-\text{H}} = 5.3$ Hz, $^2J_{4-\text{H}_\text{A},4-\text{H}_\text{B}} = 19.2$ Hz, 4- H_A), 3.25 (dd, 1 H, $^3J_{4-\text{H}_\text{B},5-\text{H}} = 8.1$ Hz, $^2J_{4-\text{H}_\text{B},4-\text{H}_\text{A}} = 19.2$ Hz, 4- H_B), 5.84 (d, 1 H, $^3J_{9-\text{H},8-\text{H}} = 11.1$ Hz, 9-H), 5.87 (dd, 1 H, $^3J_{5-\text{H},4-\text{H}_\text{A}} = 4.8$ Hz, $^3J_{5-\text{H},4-\text{H}_\text{B}} = 7.6$ Hz, 5-H), 6.73 (d, 1 H, $^3J_{8-\text{H},9-\text{H}} = 11.2$ Hz, 8-H)

^{13}C NMR(100.6 MHz, CDCl_3): δ = 214.14 (s, C-3), 153.79 (s, C-10), 150.63 (s,

C-6), 148.48 (s, C-7), 126.27 (d, C-8), 122.06 (d, C-9), 119.11 (d, C-5), 43.95 (s, C-2), 39.12 (s, C-11), 38.13 (t, C-4), 37.41, 36.42, 35.78 (s, C-13/15/17), 33.64 (q, C-18), 32.09, 31.92, 31.97 (q, C-12/14/16), 28.56 (q, C-1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3442 cm⁻¹ (w), 2870 (m), 2907 (m), 2928 (m), 2965 (s), 1709 (-C=O, m), 1478 (m), 1467 (m), 1365 (*tert*-Bu, m), 1213 (m), 1066 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 402 [M⁺] (4), 345 [M⁺-C(CH₃)₃] (6), 317 [M⁺-C(CH₃)₃-CO] (3), 289 [M⁺-2*C(CH₃)₃+1] (16), 261 [M⁺-2*C(CH₃)₃-CO+1] (24), 219 (2), 205 [M⁺-3*C(CH₃)₃-CO+2] (25), 189 (12), 177 (3), 147 (5), 133 (11), 121 (5), 91 (4), 85 (11), 69 (5), 57 [C(CH₃)₃⁺] (100), 41 (21)

UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 194 nm (3.98), 258 (4.15)

HRMS C ₂₈ H ₅₀ O (402.39)	berechnet	402.3862
	gemessen	402.3853 ± 0.7 ppm

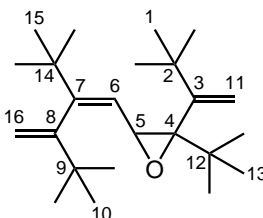
7.5.4 Epoxidierung von **58**

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 4)

148 mg (0.448 mmol) **58** in ca. 40 mL abs. CH₂Cl₂; 182 mg (0.601-0.907 mmol) *m*CPBA (57-86 %)

Die Reaktionsmischung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂; Hexan:Toluol=95:5) gereinigt. Man erzielt 62 mg (0.179 mmol, 40 %) des Epoxids **143** als öliges Diastereomerengemisch und nach Umkristallisieren (CH₂Cl₂/EtOH) 2 mg (0.006 mmol, 1 %) des Bisepoxids **144** als farblosen Feststoff.

2-*tert*-Butyl-3-(2-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-3-methylen-pent-1-enyl)-2-(2,2-dimethyl-1-methylen-propyl)-oxiran (143)

**143**

R_F (SiO₂; Hexan:Toluol = 95:5): 0.40

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.93 (s, 9 H, 13-H), 1.06 (s, 9 H, 15-H), 1.191 (s, 9 H, 10-H), 1.198 (s, 9 H, 1-H), 3.34 (d, $^3J_{5-H,6-H}$ = 9.1 Hz, 5-H), 4.75 (d, 1 H, $^2J_{11-H_A,11-H_B}$ = 0.8 Hz, 11-H_A), 4.78 (d, 1 H, $^2J_{16-H_A,16-H_B}$ = 1.5 Hz, 16-H_A), 5.16 (d, 1 H, $^3J_{6-H,5-H}$ = 9.1 Hz, 6-H), 5.27 (d, 1 H, $^3J_{16-H_B,16-H_A}$ = 1.5 Hz, 16-H_B), 5.31 (d, 1 H, $^3J_{11-H_B,11-H_A}$ = 0.8 Hz, 11-H_B)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 157.57 (s, C-7), 157.27 (s, C-8), 152.02 (s, C-3), 122.74 (d, C-6), 114.35 (t, C-11), 113.93 (d, C-16), 73.47 (s, C-4), 57.60 (d, C-5), 36.46 (s, C-2), 36.17 (s, C-14), 35.82 (s, C-9), 32.06 (q, C-10), 31.82 (q, C-1), 31.36 (q, C-15), 27.86 (q, C-13)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963 cm⁻¹ (s), 2905 (m), 2869 (m), 1475 (m), 1461 (m), 1391 (*tert*-Bu, m), 1363 (*tert*-Bu, s), 1257 (Epoxid, m), 1223 (m), 902 (m), 792 (m), 719 (m)

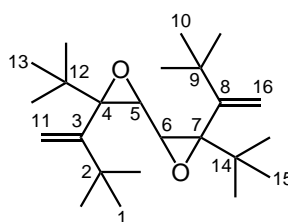
MS (70 eV): m/z (%) = 346 [M⁺] (9), 290 [M⁺-C(CH₃)₃+1] (18), 289 [M⁺-C(CH₃)₃] (41), 275 (8), 261 (15), 235 (13), 233 [M⁺-2*C(CH₃)₃+1] (55), 219 (8), 205 (48), 191 (20), 179 (39), 178 [M⁺-3*C(CH₃)₃+3] (20), 145 (40), 135 (52), 123 (74), 121 [M⁺-4*C(CH₃)₃+3] (66), 109 (71), 107 (100), 95 (48)

UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 196 nm (4.25), 214 (Schulter, 3.97), 226 (Schulter, 3.85), 232 (Schulter, 3.70)

Elementaranalyse (C₂₄H₄₂O, 346.6) ber. C 83.17 H 12.21

gef. C 83.19 H 12.27

3,3'-Di-*tert*-butyl-3,3'-bis-(2,2-dimethyl-1-methylen-propyl)-2,2'-bioxiran (144)



144

R_F (SiO₂; *n*-Hexan:Toluol = 95:5) = 0.28

Schmp. 159 °C

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.94 (s, 18 H, 13/15-H), 1.21 (s, 18 H, 1/10-H), 2.67 (s, 2 H, 5/6-H), 5.15 (s, 2 H, 11/16-H_A), 5.42 (s, 2 H, 11/16-H_B)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 151.93 (s, C-3/8), 115.46 (t, C-11/16), 72.19 (s, C-4/7), 56.21 (d, C-5/6), 36.48 (s, C-2/9), 35.50 (s, C-12/14), 31.93 (q, C-1/10), 27.76 (q, C-13/15)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957 cm⁻¹ (s), 2906 (m), 2866 (m), 1617 (C=C, w), 1481 (m), 1464 (m), 1390 (*tert*-Bu, m), 1363 (*tert*-Bu, m), 1350 (m), 1263 (w, Epoxid), 1105 (m), 909 (s), 878 (s), 858 (s)

MS (70 eV): *m/z* (%) = 362 [M⁺] (<1), 305 [M⁺-C(CH₃)₃] (12), 195 (3), 193 (5), 179 (5), 167 (4), 153 (9), 137 (100), 123 (13), 111 (39), 95 (29), 83 (41), 81 (12), 67 (18), 57 [C(CH₃)₃⁺] (74), 43 (9), 41 (39)

UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 191 nm (3.99)

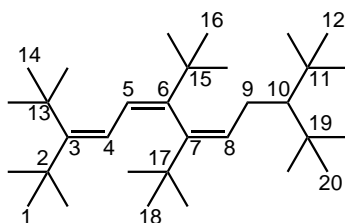
Die Substanzmenge war nicht ausreichend für eine Elementaranalyse und die Intensität des Molekülions im Massenspektrum war zu gering für die Messung der hochaufgelösten Molekülmasse.

7.6 Hydrierungen

7.6.1 Hydrierung von (5Z,7Z)-55

(5Z,7Z)-3,6,7,10-Tetra-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7-trien (152)

200 mg (0.45 mmol) des Tetraens (5Z,7Z)-55, 20 mg Pt/C (10 % Pt) und ca. 20 mL Hexan füllt man in einen Hydrierkolben, an dem ein Luftballon als Gasreservoir befestigt ist. Die Apparatur wird dreimal evakuiert und jeweils anschließend mit H₂ belüftet. Die Reaktionsmischung läßt man 7 Tage bei Raumtemperatur rühren. Der Katalysator wird durch Filtrieren über Kieselgel abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch (SiO₂/AgNO₃/Hexan), wodurch man 30 mg (0.068 mmol) des Edukts (5Z,7Z)-55 abtrennen kann. Die weitere Reinigung erfolgt durch mehrfaches Umkristallisieren in EtOH. Man erzielt 29 mg (0.066 mmol, 14 %) des Reaktionsprodukts (5Z,7Z)-152 in Form von farblosen, nadelförmigen Kristallen.



(5Z,7Z)-152

R_F (SiO₂/AgNO₃; Hexan): 0.66

Schmp. 96 °C

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.93, 0.98 (s, 18-H, 12/20-H), 1.0-1.1 (m, 1 H, 10-H), 1.11 (s, 9-H, 1-H), 1.15 (s, 9 H, 16-H), 1.20 (s, 9 H, 18-H), 1.37 (s, 9 H, 14-H), 1.83 (dt, 1 H, ³J_{9-H_A,8-H} ≈ ³J_{9-H_A,10-H} = 4.6 Hz, ²J_{9-H_A,9-H_B} = 18.5 Hz, 9-H_A), 1.92 (ddd, 1 H, ³J_{9-H_B,10-H} = 4.1 Hz, ³J_{9-H_B,8-H} = 6.1 Hz, ²J_{9-H_B,9-H_A} = 18.5 Hz, 9-H_B), 5.46 (dd, 1 H, ³J_{8-H,9-H_A} = 4.3 Hz, ³J_{8-H,9-H_B} = 6.0 Hz, 8-H), 5.91 (d, 1 H, ³J_{4-H,5-H} = 11.3 Hz, 4-H), 6.69 (d, 1 H, ³J_{5-H,4-H} = 11.3 Hz, 5-H)

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 152.85 (s, C-3), 149.30 (s, C-6), 146.30 (s, C-7), 131.89 (d, C-8), 125.91 (d, C-5), 122.38 (d, 4-C), 58.58 (d, C-10), 39.06 (s, C-2), 37.40 (s, C-13), 36.74, 36.57 (s, C-11/19), 35.86 (s, C-15), 35.65 (s, C-17), 33.69 (q, C-14), 32.34 (q, C-1), 32.25 (q, C-18), 32.02 (q, C-16), 31.28, 31.11 (q, C-12/20), 30.67 (t, C-9)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3008 cm^{-1} (s), 2962 (s), 2904 (s), 2867 (s), 1476 (s), 1392 (*tert*-Bu, s), 1365 (*tert*-Bu, s), 1212 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 445 [$\text{M}^+ + 1$] (2), 444 [M^+] (9), 387 [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$] (24), 275 (7), 261 (2), 217 (2), 205 (7), 163 (2), 135 (5), 109 (4), 91 (4), 83 (10), 69 (7), 57 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$] (100), 41 (21)

UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 198 nm (4.06), 254 (4.32, Schulter), 260 (4.33)

Elementaranalyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{60}$, 444.8) ber. C 86.40 H 13.60

gef. C 86.14 H 13.81

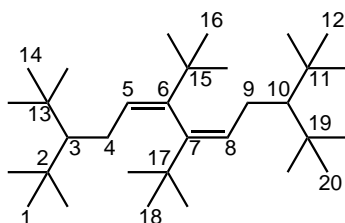
Röntgenstrukturanalyse: Siehe S. 230

(5Z,7Z)-3,6,7,10-Tetra-(*tert*-butyl)-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-5,7-dien (153)

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 5)

130 mg (0.29 mmol) (5Z,7Z)-**55** in 5 mL Eisessig, 20 mg Pt/C (10 % Pt)

Das Tetraen wird 3 d bei 150 °C und 37 bar H_2 hydriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird in EtOH mehrmals umkristallisiert. Man erhält 43 mg (0.096 mmol, 33 %) des Diens **153** als farblose, nadelförmige Kristalle.



153

R_F (SiO₂/AgNO₃; Hexan): 0.88

Schmp. 107 °C

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.98, 0.99 (s, 36 H, 1/12/14/20-H), 1.13 (s, 18 H, 16/18-H), 1.17 (t, 2 H, $^3J_{3/10-H,4/9-H_A} \approx ^3J_{3/10-H,4/9-H_B} = 4.5$ Hz, 3/10-H), 1.92 (dt, 2 H, $^3J_{4/9-H_A,3/10-H} \approx ^3J_{4/9-H_A,5/8-H} = 4.9$ Hz, $^2J_{4/9-H_A,4/9-H_B} = 19.1$ Hz, 4/9-H_A), 2.01 (dt, 2 H, $^3J_{4/9-H_B,3/10-H} \approx ^3J_{4/9-H_B,5/8-H} = 4.3$ Hz, $^2J_{3/4-H_B,3/4-H_A} = 19.1$ Hz, 4/9-H_B), 5.35 (t, 2 H, $^3J_{5/8-H,4/9-H_A} \approx ^3J_{5/8-H,4/9-H_B} = 4.7$ Hz, 5/8-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 146.94 (s, C-6/7), 132.16 (d, C-5/8), 59.11 (d, C-3/10), 36.76, 36.74 (s, C-2/11/13/19), 35.00 (s, C-15/17), 32.86 (q, C-16/18), 31.13, 31.09 (q, C-1/12/14/20), 30.11 (t, C-4/9)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2970$ cm⁻¹ (s), 2959 (s), 2923 (m), 2910 (m), 2870 (m), 1488 (w), 1474 (m), 1459 (w), 1394 (*tert*-Bu, m), 1385 (w), 1367 (*tert*-Bu, m)

MS (70 eV): m/z (%) = 446 [M⁺] (5), 389 [M⁺-C(CH₃)₃] (40), 375 (3), 333 [M⁺-2*C(CH₃)₃+1] (100), 319 (25), 278 (7), 277 [M⁺-3*C(CH₃)₃+2] (35), 263 (54), 249 (4), 221 [M⁺-4*C(CH₃)₃+3] (10), 207 (46), 193 (30), 179 (20), 165 [M⁺-5*C(CH₃)₃+4] (11), 151 (38), 137 (64), 123 (53), 97 (31), 83 (50), 71 (77)

UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 198 nm (4.26)

Elementaranalyse (C₃₂H₆₂, 446.8) ber. C 86.01 H 13.99

gef. C 86.07 H 14.33

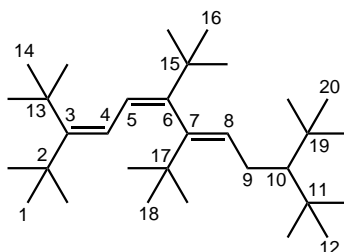
Röntgenstrukturanalyse: Siehe S. 236

7.6.2 Birchreduktion von (5Z,7Z)-55

In einem Dreihalskolben werden ca. 50 mL NH₃ kondensiert und mit 1.0 g (43.5 mmol) Natriumstücken versetzt. Das einkondensierte Ammoniak verfärbt sich intensiv blau. Nach 30 min Rühren gibt man eine Lösung von 200 mg (0.452 mmol) des Tetraens (5Z,7Z)-55 in ca. 5 mL THF und 1.0 g (18.7 mmol) NH₄Cl hinzu. Die Reaktionsmischung rührt man 10 h und erwärmt anschließend auf Raumtemperatur, wobei der Ammoniak entweicht. Zum Rückstand gibt man vorsichtig ca. 50

mL Eiswasser (Vorsicht: evtl. sind noch Natriumreste vorhanden) und extrahiert 3 mal mit ca. 30 mL Et₂O. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂/AgNO₃/Hexan) gereinigt. Man erhält 98 mg (0.221 mmol, 49 %) des Triens (5*Z*,7*E*)-**152** in Form von farblosen Kristallen, 41 mg (0.093 mmol, 21 %) des Triens (5*Z*,7*Z*)-**152** und 30 mg einer Mischung mit der Masse 446, welche bisher noch nicht identifiziert werden konnte.

(5*Z*,7*E*)-3,6,7,10-Tetra-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7-trien ((5*Z*,7*E*)-**152**)



(5*Z*,7*E*)-**152**

R_F (SiO₂/AgNO₃; Hexan): 0.43

Schmp. 95 °C

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.01, 1.02 (s, 18 H, 12/20-H), 1.07 (t, 1 H, ³*J*_{10-H,9-H} = 4.2 Hz, 10-H), 1.12 (s, 9 H, 16-H), 1.169 (s, 9 H, 18-H), 1.171 (s, 9 H, 1-H), 1.35 (s, 9 H, 14-H), 2.23-2.37 (m, 2 H, 9-H), 5.01 (t, 1 H, ³*J*_{8-H,9-H} = 5.4 Hz, 8-H), 6.10 (d, 1 H, ³*J*_{4-H,5-H} = 10.4 Hz, 4-H), 6.53 (d, 1 H, ³*J*_{5-H,4-H} = 10.4 Hz, 5-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 154.03 (s, C-6), 152.91 (s, C-3), 143.66 (s, C-7), 133.99 (d, C-8), 124.18 (d, C-5), 122.94 (d, C-4), 60.99 (d, C-10), 39.11 (s, C-2), 37.45 (s, C-13), 36.86 (s, C-11/19), 36.78 (s, C-15), 35.23 (s, C-17), 33.48 (q, C-14), 32.17 (q, C-1), 31.74 (q, C-16), 31.19, 31.14 (q, C-12/29), 29.99 (q, C-18), 29.96 (t, C-9)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 cm⁻¹ (s), 2903 (m), 2868 (m), 1477 (m), 1460 (m), 1392

(*tert*-Bu, m), 1364 (*tert*-Bu, s), 1237 (m), 1211 (m), 1193 (m), 664 (m)

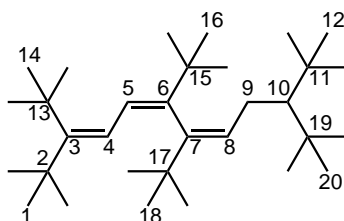
MS (70 eV): m/z (%) = 444 [M^+] (5), 387 [$M^+ - C(CH_3)_3$] (7), 332 (5), 331 [$M^+ - 2 \cdot C(CH_3)_3 + 1$] (19), 275 [$M^+ - 3 \cdot C(CH_3)_3 + 2$] (4), 219 [$M^+ - 4 \cdot C(CH_3)_3 + 3$] (2), 205 (6), 149 (3), 135 (4), 109 (4), 83 (11), 69 (7), 57 [$C(CH_3)_3$] (100)

UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 197 nm (4.13), 257 (4.27)

HRMS $C_{32}H_{60}$ (444.47) ber. 444.4695

gef. 444.4694 ± 1.3 ppm

(5*Z*,7*Z*)-3,6,7,10-Tetra-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7-trien ((5*Z*,7*Z*)-152)



(5*Z*,7*Z*)-152

R_F (SiO₂/AgNO₃; Hexan): 0.68

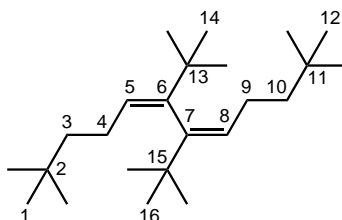
¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.93, 0.98 (s, 18 H, 12/20-H), 1.0-1.1 (m, 1 H, 10-H), 1.11 (s, 9 H, 1-H), 1.15 (s, 9 H, 16-H), 1.20 (s, 9 H, 18-H), 1.38 (s, 9 H, 14-H), 1.83 (dt, 1 H, $^3J_{9-H_A,8-H} \approx ^3J_{9-H_A,10-H} = 4.6$ Hz, $^2J_{9-H_A,9-H_B} = 18.5$ Hz, 9-H_A), 1.92 (ddd, 1 H, $^3J_{9-H_B,10-H} = 4.1$ Hz, $^3J_{9-H_B,8-H} = 6.1$ Hz, $^2J_{9-H_B,9-H_A} = 18.5$ Hz, 9-H_B), 5.46 (dd, 1 H, $^3J_{8-H,9-H_A} = 4.3$ Hz, $^3J_{8-H,9-H_B} = 6.0$ Hz, 8-H), 5.92 (d, 1 H, $^3J_{4-H,5-H} = 11.3$ Hz, 4-H), 6.70 (d, 1 H, $^3J_{5-H,4-H} = 11.3$ Hz, 5-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 152.93 (s, C-3), 149.35 (s, C-6), 146.35 (s, C-7), 131.93 (d, C-8), 125.97 (d, C-5), 122.42 (d, C-4), 58.65 (d, C-10), 39.08 (s, C-2), 37.43 (s, C-13), 36.77, 36.60 (s, C-11/19), 35.89 (s, C-15), 35.68 (s, C-17), 33.73 (q, C-14), 32.36 (q, C-1), 32.28 (q, C-18), 32.02 (q, C-16), 31.32, 31.14 (q, C-12/20), 30.72 (t, C-9)

7.6.3 Hydrierung von **91**Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 5)

227 mg (0.69 mmol) **91** in 5 mL Hexan, 20 mg Pt/C (10% Pt)

Das Tetraen wird 3 d bei 150 °C und 37 bar H₂ hydriert. Man erhält 220 mg (0.66 mmol, 95 %) einer Mischung des Reaktionsprodukts **155** mit Spuren von **169** als farbloses Öl.

(5Z,7Z)-6,7-Di-tert-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-5,7-dien (155)**155**

R_F (SiO₂/AgNO₃; Hexan): 0.93

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.79 (s, 18 H, 1/12-H), 1.02 (s, 18 H, 14/16-H), 1.03-1.18 (m, 4 H, 3/10-H), 1.69-1.84 (m, 4 H, 4/9-H), 5.32 (dd, 2 H, $^3J_{5/8-H,4/9-H_A} = 6.2$ Hz, $^3J_{5/8-H,4/9-H_B} = 7.9$ Hz, 5/8-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 147.31 (s, C-6/7), 126.75 (d, C-5/8), 43.74 (t, C-3/10), 34.83 (s, C-13/15), 32.04 (q, C-14/16), 30.10 (s, C-2/11), 29.22 (q, C-1/12), 25.95 (t, C-4/9)

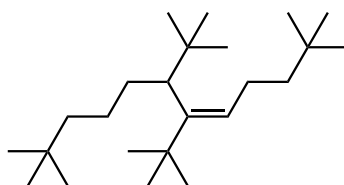
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 cm⁻¹ (s), 2904 (m), 2867 (m), 1709 (w), 1472 (m), 1391 (tert-Bu, m), 1363 (tert-Bu, s)

GC/MS (70 eV): m/z (%) = 334 [M⁺] (19), 277 [M⁺-C(CH₃)₃] (29), 263 [M⁺-C(CH₃)₃-CH₃+1] (9), 249 [M⁺-C(CH₃)₃-2*CH₃+2] (2), 235 [M⁺-C(CH₃)₃-3*CH₃+3] (15), 221 [M⁺-2*C(CH₃)₃+1] (47), 207 [M⁺-2*C(CH₃)₃-CH₃+2] (22), 194 (23), 179 [M⁺-2*C(CH₃)₃-3*CH₃+4], 165 [M⁺-3*C(CH₃)₃+2] (11), 151 [M⁺-3*C(CH₃)₃-CH₃+3] (8), 137 [M⁺-3*C(CH₃)₃-2*CH₃+4] (16), 123

$[M^+ - 3 \cdot C(CH_3)_3 - 3 \cdot CH_3 + 5]$ (20), 109 $[M^+ - 4 \cdot C(CH_3)_3 + 3]$, 95 (8), 83 (9), 71 (6), 57 $[C(CH_3)_3]^+$, 55 (5), 43 (9)

UV (Acetonitril): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 192 nm (3.95)

6,7-Di-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-5-en (169)



169

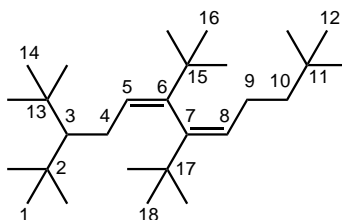
GC/MS (70 eV): m/z (%) = 336 $[M^+]$ (1), 280 $[M^+ - C(CH_3)_3 + 1]$ (29), 224 $[M^+ - 2 \cdot C(CH_3)_3 + 2]$ (11), 209 $[M^+ - 2 \cdot C(CH_3)_3 - CH_3 + 2]$ (2), 196 (4), 181 (11), 167 $[M^+ - 3 \cdot C(CH_3)_3 + 2]$ (5), 153 (7), 139 (10), 125 (14), 111 $[M^+ - 4 \cdot C(CH_3)_3 + 3]$ (13), 97 (17), 83 (29), 69 (15), 57 $[C(CH_3)_3]^+$ (100)

7.6.4 Hydrierung von 89

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 5)

191 mg (0.49 mmol) **89** in 5 mL Hexan, 20 mg Pt/C (10 % Pt)

Man hydriert 3 d bei 150 °C und 37 bar H_2 . Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts ($SiO_2/AgNO_3/Hexan$) erhält man 100 mg (0.26 mmol; 53 %) einer Mischung des Reaktionsprodukts **154** mit Spuren von **170** als farbloses Öl.

(5Z,7Z)-3,6,7-Tri-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-5,7-dien (154)**154**

R_F (SiO₂/AgNO₃; Hexan): 0.89

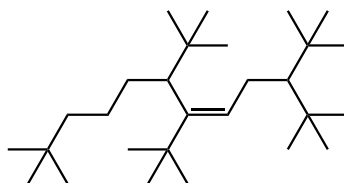
¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (s, 9 H, 12-H), 0.97, 0.99 (s, 18 H, 1/14-H), 1.09 (s, 9 H, 16-H), 1.13 (s, 9 H, 18-H), 1.15-1.17 (m, 1 H, 3-H), 1.18-1.28 (m, 2 H, 10-H), 1.85-1.91 (m, 4 H, 4/9-H), 5.35-5.41 (m, 2 H, 5/8-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 148.09 (s, C-7), 146.81 (s, C-6), 131.87 (d, C-5), 127.11 (d, C-8), 58.90 (d, C-3), 44.05 (t, C-10), 36.83, 36.61 (s, C-2/13), 35.09 (s, C-17), 35.06 (s, C-15), 32.79 (q, C-18), 32.38 (q, C-16), 31.23, 31.17 (q, C-1/14), 29.49 (q, C-12), 26.28, 30.58 (t, C-4/9), 30.40 (s, C-11)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2953 cm⁻¹ (s), 2904 (m), 2868 (m), 1475 (m), 1393 (*tert*-Bu, m), 1364 (*tert*-Bu, s), 1227 (w), 1196 (w)

GC/MS (70 eV): m/z (%) = 389 [M⁺+1] (4), 388 [M⁺] (11), 332 [M⁺-C(CH₃)₃+1] (3), 331 [M⁺-C(CH₃)₃] (13), 276 [M⁺-2*C(CH₃)₃+2] (15), 275 [M⁺-2*C(CH₃)₃+1] (72), 248 (3), 233 (4), 219 [M⁺-3*C(CH₃)₃+2] (9), 205 [M⁺-3*C(CH₃)₃-CH₃+3] (5), 167 (5), 149 (5), 135 (6), 111 (6), 97 (5), 83 (23), 69 (5), 57 [C(CH₃)₃⁺] (100)

UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 193 nm (4.21), 197 (4.16)

3,6,7-Tri-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-5-en (170)**170**

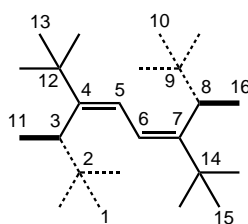
GC/MS (70 eV): m/z (%) = 390 [M^+] (2), 333 [$M^+ - C(CH_3)_3$] (5), 277 [$M^+ - 2 \cdot C(CH_3)_3 + 1$] (41), 263 (7), 221 [$M^+ - 3 \cdot C(CH_3)_3 + 2$] (11), 207 (35), 193 (4), 151 (7), 137 (7), 109 (7), 71 (11), 57 [$C(CH_3)_3^+$] (100)

7.6.5 Hydrierung von 58Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 5)

121 mg (0.367 mmol) **58** in ca. 5 mL Eisessig, 20 mg Pt/C (10 % Pt)

Man hydriert 2 d bei 80 °C und 30 bar H_2 . Die Reaktionsmischung filtriert man über Kieselgel (Laufmittel: Hexan). Anschließend trennt man das Produktgemisch durch Säulenchromatographie ($SiO_2/AgNO_3/Hexan$) und erhält 30 mg (0.090 mmol; 25 %) *syn*-**156** und 6 mg (0.018 mmol; 5 %) *anti*-**156**.

syn-(4*Z*,6*Z*)-4,7-Di-*tert*-butyl-2,2,3,8,9,9-hexamethyl-deca-4,6-dien (*syn*-**156**)

*syn*-**156**

R_F (SiO₂/AgNO₃; Hexan): 0.72

Schmp. 94 °C

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.99 (s, 18 H, 1/10-H), 1.09 (s, 18 H, 13/15-H), 1.22 (d, 6 H, ³J_{11/16-H,3/8-H} = 7.5 Hz, 11/16-H), 2.32 (q, 2 H, ³J_{3/8-H,11/16-H} = 7.5 Hz, 3/8-H), 6.37 (s, 2 H, 5/6-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 153.55 (s, C-4/7), 123.68 (d, C-5/6), 43.20 (s, C-3/8), 39.39 (s, C-12/14), 35.84 (s, C-2/9), 30.78 (q, C-13/15), 30.83 (q, C-1/10), 16.88 (q, C-11/16)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 cm⁻¹ (s), 2903 (m), 2870 (m), 1581 (w), 1478 (m), 1460 (m), 1392 (*tert*-Bu, m), 1362 (*tert*-Bu, m), 1228 (s), 1192 (m)

MS (70 eV): *m/z* (%) = 335 [M⁺+1] (3), 334 [M⁺] (12), 277 [M⁺-C(CH₃)₃] (33), 221 [M⁺-2*C(CH₃)₃+1] (18), 207 (2), 193 (5), 166 (2), 165 [M⁺-3*C(CH₃)₃+2] (16), 151 (20), 137 (4), 123 (4), 109 [M⁺-4*C(CH₃)₃+3] (7), 95 (10), 85 (12), 71 (19), 57 [C(CH₃)₃⁺] (100), 44 (6), 41 (13)

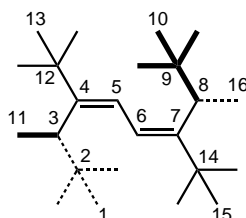
UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 192 nm (3.69), 248 (4.33), 254 (4.35), 264 (4.16, Schulter)

Elementaranalyse (C₂₄H₄₆, 334.6) ber. C 86.14 H 13.86

gef. C 86.30 H 13.96

Röntgenstrukturanalyse: Siehe S. 242

anti-(4*Z*,6*Z*)-4,7-Di-*tert*-butyl-2,2,3,8,9,9-hexamethyl-deca-4,6-dien (*anti*-156)



anti-156

R_F (SiO₂; AgNO₃; Hexan) = 0.70

Schmp. 83 °C

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.01 (s, 18 H, 1/10-H), 1.09 (s, 1 H, 13/15-H), 1.17 (d, 9 H, $^3J_{11/16-\text{H},3/8-\text{H}}$ = 7.5 Hz, 11/16-H), 2.37 (q, 2 H, $^3J_{3/8-\text{H},11/16-\text{H}}$ = 7.6 Hz, 3/8-H), 6.34 (s, 2 H, 5/6-H)

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 156.73 (s, C-4/7), 122.94 (d, C-5/6), 42.55 (d, C-3/8), 39.01 (s, C-12/14), 34.22 (s, C-2/9), 30.83 (q, C-1/10), 30.78 (q, C-13/15), 17.59 (q, C-11/16)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 cm^{-1} (s), 2903 (m), 2870 (m), 1482 (m), 1466 (m), 1390 (*tert*-Bu, m), 1360 (*tert*-Bu, s), 1225 (m), 1191 (m), 1076 (m), 966 (m), 921 (m), 642 (m), 555 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 334 [M^+] (4), 277 [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$] (10), 221 [$\text{M}^+ - 2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3 + 1$] (8), 207 (2), 193 (2), 165 [$\text{M}^+ - 3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3 + 2$] (11), 151 (14), 137 (2), 123 (3), 109 [$\text{M}^+ - 4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3 + 3$] (7), 95 (9), 85 (9), 71 (16), 69 (2), 57 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$] (100), 44 (58), 41 (19)

UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 248 nm (Schulter, 4.32), 256 (4.35)

HRMS $\text{C}_{24}\text{H}_{46}$ (334.4) ber. 334.3600

gef. 334.3602 \pm 1.3 ppm

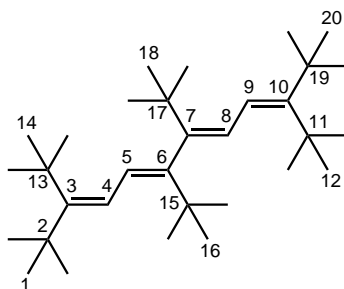
Röntgenstrukturanalyse: Siehe S. 102

7.7 Photoreaktionen

7.7.1 Bestrahlung von (5Z,7Z)-55

In einem Quarz-NMR-Rohr bestrahlt man 3 d 100 mg (0.226 mmol) (5Z,7Z)-**55** in ca. 2 mL Hexan mit einer 150 W Hg-Niederdrucklampe. Die entstandenen Photoisomerisierungsprodukte konnten durch mehrmaliges Umkristallisieren in EtOH getrennt werden. Man erhielt 15 mg (0.034 mmol, 15 %) (5E,7Z)-**55** und 5 mg (0.011 mmol, 5 %) (5E,7E)-**55**.

(5*E*,7*E*)-2,2,11,11-Tetramethyl-3,6,7,10-tetra-*tert*-butyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen
((5*E*,7*E*)-55)



((5*E*,7*E*)-55)

R_F (SiO₂; Hexan): 0.59

Schmp. 123 °C

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.22 (s, 18 H, 16/18-H), 1.24 (s, 18 H, 1/20-H), 1.33 (s, 18 H, 12/14-H), 6.15 (d, 2 H, ³J_{5/8-H,4/9-H} = 11.0 Hz, 5/8-H), 6.43 (d, 2 H, ³J_{4/9-H,5/8-H} = 11.0 Hz, 4/9-H)

¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 153.21 (s, C-3/10), 151.93 (s, C-6/7), 125.72 (d, C-5/8), 120.77 (d, C-4/9), 39.31 (s, C-2/19), 37.19 (s, C-11/13), 35.41 (s, C-15/17), 33.40 (q, C-12/14), 32.07 (q, C-1/20), 31.27 (q, C-16/18)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3015 cm⁻¹ (m), 2987 (m), 2953 (s), 2900 (s), 2864 (m), 1479 (m), 1453 (m), 1390 (*tert*-Bu, m), 1362 (*tert*-Bu, s), 1234 (m), 1214 (s), 1193 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 442 [M⁺] (7), 386 [M⁺-C(CH₃)₃+1] (2), 385 [M⁺-C(CH₃)₃] (7), 329 [M⁺-2*C(CH₃)₃+1] (4), 273 [M⁺-3*C(CH₃)₃+2] (8), 245 (5), 203 (6), 165 (3), 139 (4), 109 (9), 83 (12), 57 [C(CH₃)₃⁺] (100)

UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ε) = 246 nm (4.49), 260 (4.48)

HRMS C₃₂H₅₈ (442.45) berechnet 442.4539

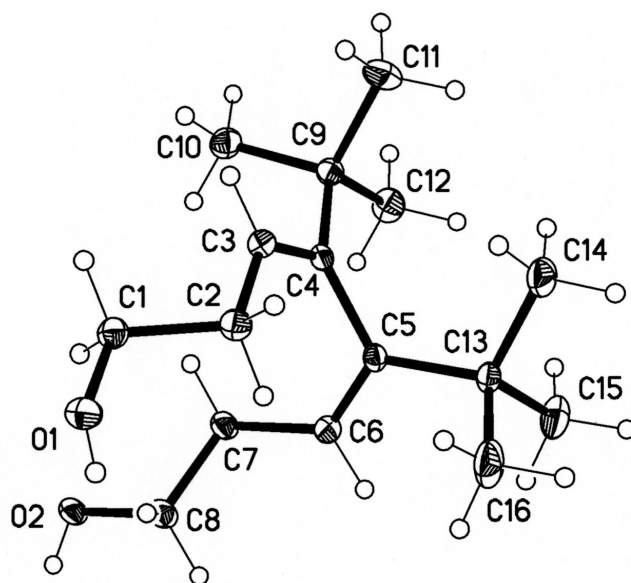
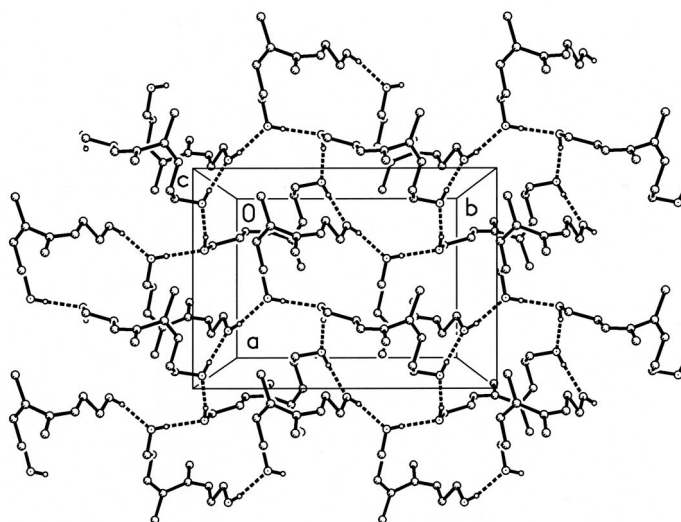
gemessen 442.4533 ± 1.1 ppm

HRMS C ₃₂ H ₅₈ (442.45)	berechnet	442.4539
	gemessen	442.4534 ± 0.5 ppm

8 Anhang

8.1 Strukturdaten aus Röntgenstrukturanalysen und Berechnungen

8.1.1 Vergleich von Röntgenstruktur mit Strukturberechnungen für das (3Z,5Z)-4,5-Di-*tert*-butyl-octa-3,5-dien-1,8-diol (78)



Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁		
Zelldimensionen	a = 8.7348(8) Å	$\alpha = 90^\circ$	
	b = 12.0757(11) Å	$\beta = 90^\circ$	
	c = 30.160(3) Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen	3181.3(5) Å ³		

Bindungslängen in [Å]

	RSA	PM3 (Δ in %)		RSA	PM3 (Δ in %)
C10-C9	1.543(3)	1.532 (0.7)	C2-C3	1.500(3)	1.476 (1.6)
C11-C9	1.546(3)	1.531 (1.0)	C3-C4	1.332(3)	1.206 (9.5)
C12-C9	1.528(3)	1.530 (0.1)	C4-C5	1.506(3)	1.478 (1.9)
C13-C14	1.531(3)	1.529 (0.1)	C4-C9	1.554(3)	1.523 (2.0)
C13-C15	1.538(3)	1.531 (0.5)	C5-C6	1.333(3)	1.343 (0.8)
C13-C16	1.520(3)	1.532 (0.8)	C6-C7	1.508(3)	1.487 (1.4)
C13-C5	1.558(3)	1.522 (2.3)	C7-C8	1.503(3)	1.530 (1.8)
C1-C2	1.518(3)	1.532 (0.9)	C8-O2	1.428(2)	1.409 (1.3)
C1-O1	1.425(2)	1.402 (1.6)			

Bindungswinkel in [°]

	RSA	PM3 (Δ in %)
C10-C11-C9	108.07(17)	110.1 (1.9)
C10-C12-C9	107.81(17)	108.1 (0.2)
C10-C4-C9	109.85(15)	108.7 (1.1)
C11-C12-C9	108.49(17)	108.3 (0.2)
C11-C4-C9	110.70(16)	109.3 (1.3)

	RSA	PM3 (Δ in %)
C12-C4-C9	111.80(16)	112.4 (0.5)
C13-C14-C15	107.63(18)	108.3 (0.6)
C13-C14-C16	109.4(2)	108.2 (1.1)
C13-C14-C5	112.04(17)	112.1 (0.0)
C13-C15-C16	107.3(2)	109.7 (2.3)
C13-C15-C5	110.73(17)	109.3 (1.3)
C13-C16-C5	109.53(16)	109.2 (0.3)
C13-C4-C5	119.76(16)	118.5 (1.0)
C13-C5-C6	119.42(17)	120.7 (1.0)
C1-C2-C3	111.95(17)	108.6 (3.0)
C1-C2-O1	111.79(17)	112.8 (0.9)
C2-C3-C4	127.24(18)	138.8 (9.1)
C3-C4-C5	120.75(17)	114.6 (5.1)
C3-C4-C9	119.29(17)	126.6 (6.1)
C4-C5-C6	120.76(16)	120.8 (0.1)
C4-C5-C9	119.91(16)	118.5 (1.2)
C5-C6-C7	127.39(18)	124.9 (1.9)
C6-C7-C8	111.54(17)	109.3 (2.0)
C7-C8-O2	110.05(17)	107.6 (2.2)

Torsionswinkel in [°]

	RSA	PM3
C10-C3-C4-C9	-55.2(2)	52.7
C10-C4-C5-C9	122.14(19)	-120.7
C11-C3-C4-C9	64.1(2)	-67.5
C11-C4-C5-C9	-118.59(19)	119.1
C12-C3-C4-C9	-174.83(18)	172.2

	RSA	PM3
C12-C4-C5-C9	2.5(2)	-1.2
C13-C14-C4-C5	-11.6(3)	-0.8
C13-C14-C5-C6	171.0(2)	178.3
C13-C15-C4-C5	-131.8(2)	119.2
C13-C15-C5-C6	50.8(3)	-61.6
C13-C16-C4-C5	110.0(2)	-120.7
C13-C16-C5-C6	-67.4(3)	58.4
C13-C3-C4-C5	-89.5(2)	89.7
C13-C4-C5-C9	93.3(2)	-96.2
C13-C5-C6-C7	177.88(19)	179.7
C1-C2-C3-C4	-130.6(2)	110.9
C1-C2-C3-O1	-178.44(16)	-175.1
C2-C3-C4-C5	-1.1(3)	-10.1
C2-C3-C4-C9	176.21(18)	176.3
C3-C4-C5-C6	87.9(2)	-89.5
C4-C5-C6-C7	0.5(3)	-1.1
C4-C5-C6-C9	-89.4(2)	84.7
C5-C6-C7-C8	-126.0(2)	-119.7
C6-C7-C8-O2	-173.81(17)	-177.0

Abweichungen berechneter Torsionswinkel von der Röntgenstruktur

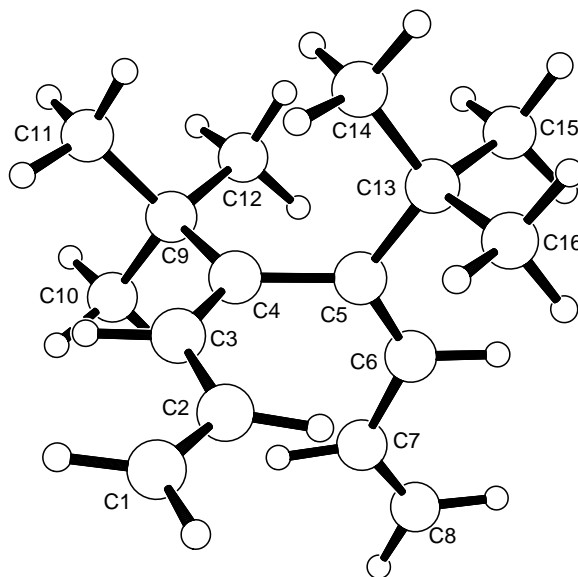
C1-C2-C3-C4	C3-C4-C5-C6	C5-C6-C7-C8
19.7° (15.1 %)	1.6° (1.8 %)	6.3° (5.0 %)

Mittlere Abweichungen der berechneten Struktur von der Röntgenstruktur

Bindungslängen	Bindungswinkel	Torsionswinkel
0.024 Å (1.7 %)	2.2 (1.8 %)	7.2° (7.3 %)

Standardbildungsenthalpie (PM3): -519.5 kJ/mol

8.1.2 Strukturberechnung zu (3Z,5Z)-4,5-Di-*tert*-butyl-octa-1,3,5,7-tetraen (51)



Bindungslängen in [Å] (HF/6-31G*)

C1-C2	1.325	C2-C3	1.468
C10-C9	1.543	C3-C4	1.333
C11-C9	1.542	C4-C5	1.514
C12-C9	1.537	C4-C9	1.560
C13-C14	1.537	C5-C6	1.332
C13-C15	1.542	C6-C7	1.468
C13-C16	1.544	C7-C8	1.324
C13-C5	1.560		

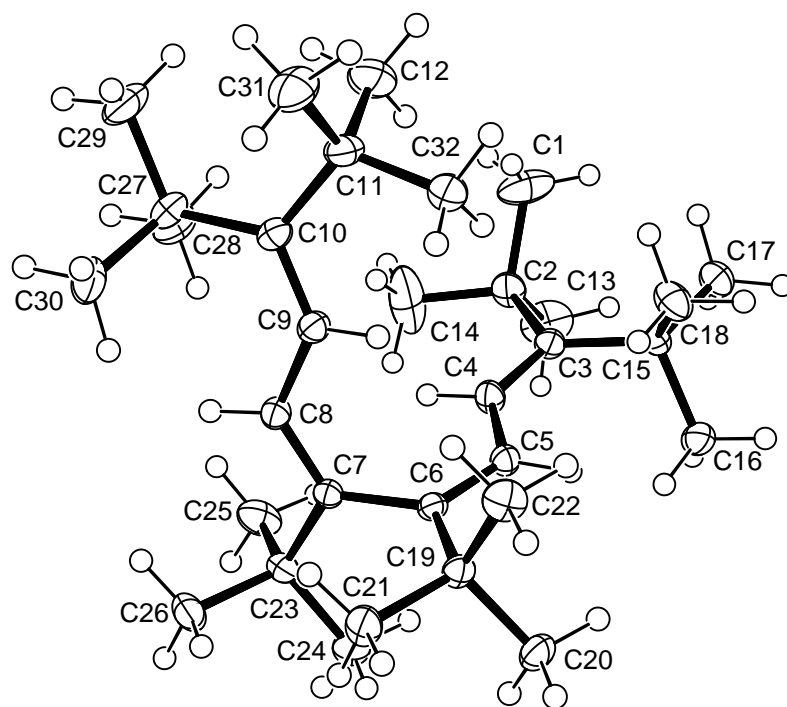
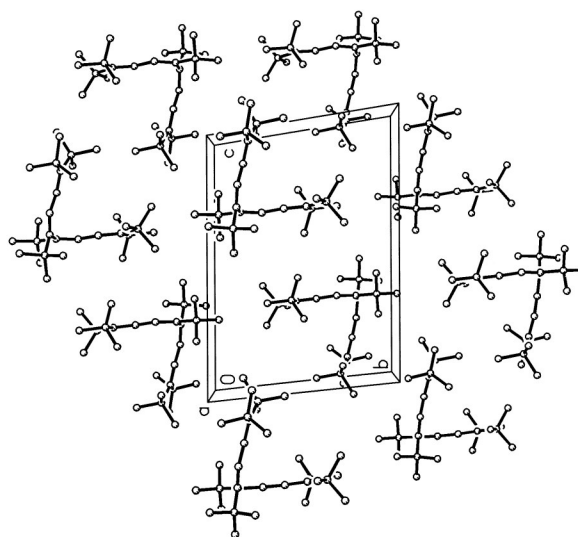
Bindungswinkel in [°] (HF/6-31G*)

C1-C2-C3	123.2	C13-C15-C5	111.0
C10-C11-C9	108.1	C13-C16-C5	109.5
C10-C12-C9	107.1	C13-C4-C5	120.5
C10-C4-C9	109.5	C13-C5-C6	119.0
C11-C12-C9	108.1	C2-C3-C4	127.5
C11-C4-C9	111.0	C3-C4-C5	120.5
C12-C4-C9	112.9	C3-C4-C9	118.9
C13-C14-C15	108.1	C4-C5-C6	120.5
C13-C14-C16	107.1	C4-C5-C9	120.5
C13-C14-C5	112.9	C5-C6-C7	127.6
C13-C15-C16	108.1	C6-C7-C8	123.3

Torsionswinkel in [°] (HF/6-31G*)

C1-C2-C3-C4	174.4	C13-C16-C4-C5	113.6
C10-C3-C4-C9	-63.7	C13-C16-C5-C6	-63.7
C10-C4-C5-C9	113.7	C13-C3-C4-C5	-91.1
C11-C3-C4-C9	55.6	C13-C4-C5-C9	91.5
C11-C4-C5-C9	-127.0	C13-C5-C6-C7	176.3
C12-C3-C4-C9	177.0	C2-C3-C4-C5	-1.1
C12-C4-C5-C9	-5.6	C2-C3-C4-C9	176.3
C13-C14-C4-C5	-5.5	C3-C4-C5-C6	86.2
C13-C14-C5-C6	177.1	C4-C5-C6-C7	-1.0
C13-C15-C4-C5	-127.1	C4-C5-C6-C9	-91.2
C13-C15-C5-C6	55.6	C5-C6-C7-C8	174.4

8.1.3 Vergleich von Röntgenstruktur mit Strukturberechnungen für das (5Z,7Z)-
2,2,11,11-Tetramethyl-3,6,7,10-tetra-*tert*-butyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen (55)



Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	$a = 8.6943(8)$ $\alpha = 82.849(3)^\circ$ $b = 11.8507(11) \text{ \AA}$ $\beta = 89.937(3)^\circ$ $c = 15.5774(14) \text{ \AA}$ $\gamma = 68.991(3)^\circ$
Volumen	$1485.0(2) \text{ \AA}^3$

Bindungslängen in [Å]

	RSA	B3LYP/6-31G* (Δ in %)	PM3 (Δ in %)
C10-C11	1.5484(14)	1.562 (0.9)	1.533 (1.0)
C10-C27	1.5597(14)	1.569 (0.6)	1.530 (1.9)
C10-C9	1.3558(13)	1.362 (0.5)	1.351 (0.4)
C11-C12	1.5449(16)	1.552 (0.5)	1.530 (1.0)
C11-C31	1.5449(16)	1.553 (0.5)	1.533 (0.8)
C11-C32	1.5392(15)	1.550 (0.7)	1.541 (0.1)
C13-C2	1.5309(17)	1.553 (1.4)	1.533 (0.1)
C14-C2	1.5258(17)	1.550 (1.6)	1.541 (1.0)
C15-C16	1.5427(13)	1.555 (0.8)	1.534 (0.6)
C15-C17	1.5460(13)	1.552 (0.4)	1.534 (0.8)
C15-C18	1.5427(15)	1.554 (0.7)	1.538 (0.3)
C15-C3	1.5597(13)	1.569 (0.6)	1.530 (1.9)
C19-C20	1.5382(14)	1.548 (0.6)	1.531 (0.5)
C19-C21	1.5340(13)	1.544 (0.7)	1.527 (0.5)
C19-C22	1.5386(15)	1.550 (0.7)	1.533 (0.4)
C19-C6	1.5530(13)	1.561 (0.5)	1.524 (1.9)
C1-C2	1.5427(17)	1.552 (0.6)	1.530 (0.8)
C23-C24	1.5351(14)	1.544 (0.6)	1.526 (0.6)
C23-C25	1.5408(15)	1.550 (0.6)	1.533 (0.5)

	RSA	B3LYP/6-31G* (Δ in %)	PM3 (Δ in %)
C23-C26	1.5381(13)	1.548 (0.6)	1.532 (0.4)
C23-C7	1.5501(13)	1.561 (0.7)	1.523 (1.7)
C27-C28	1.5424(16)	1.554 (0.8)	1.538 (0.3)
C27-C29	1.5461(15)	1.552 (0.4)	1.534 (0.8)
C27-C30	1.5443(16)	1.555 (0.7)	1.534 (0.7)
C2-C3	1.5525(14)	1.562 (0.6)	1.533 (1.3)
C3-C4	1.3586(12)	1.362 (0.3)	1.351 (0.6)
C4-C5	1.4596(13)	1.461 (0.1)	1.449 (0.7)
C5-C6	1.3516(12)	1.358 (0.5)	1.348 (0.3)
C6-C7	1.5032(12)	1.512 (0.6)	1.477 (1.7)
C7-C8	1.3496(13)	1.358 (0.6)	1.348 (0.1)
C8-C9	1.4567(13)	1.461 (0.3)	1.449 (0.5)

Bindungswinkel in [°]

	RSA	B3LYP/6-31G* (Δ in %)	PM3 (Δ in %)
C10-C11-C12	109.41(9)	110.1 (0.7)	109.5 (0.1)
C10-C11-C27	122.04(8)	122.5 (0.4)	122.2 (0.1)
C10-C11-C31	112.58(9)	112.9 (0.3)	111.4 (1.0)
C10-C11-C32	112.87(8)	112.8 (0.0)	112.9 (0.0)
C10-C11-C9	117.40(9)	116.9 (0.4)	116.8 (0.6)
C10-C27-C28	108.66(8)	109.0 (0.4)	109.0 (0.3)
C10-C27-C29	117.85(9)	118.1 (0.2)	117.2 (0.5)
C10-C27-C30	110.00(9)	109.8 (0.1)	108.8 (1.1)
C10-C27-C9	120.39(9)	120.5 (0.1)	121.1 (0.6)
C10-C8-C9	131.28(9)	132.0 (0.6)	128.9 (1.8)
C11-C12-C31	110.68(10)	110.2 (0.4)	111.3 (0.6)

	RSA	B3LYP/6-31G* (Δ in %)	PM3 (Δ in %)
C11-C12-C32	105.21(10)	105.4 (0.2)	106.4 (1.2)
C11-C31-C32	105.82(9)	104.9 (0.8)	105.0 (0.7)
C13-C14-C2	106.67(12)	104.9 (1.6)	105.1 (1.5)
C13-C2-C3	110.78(9)	112.9 (1.9)	111.5 (0.7)
C14-C2-C3	112.77(8)	112.8 (0.1)	112.7 (0.0)
C15-C16-C17	104.41(8)	103.4 (0.9)	106.4 (1.9)
C15-C16-C18	110.71(9)	111.1 (0.4)	110.4 (0.3)
C15-C16-C3	109.86(8)	109.8 (0.0)	108.6 (1.2)
C15-C17-C18	104.44(8)	105.2 (0.7)	105.0 (0.5)
C15-C17-C3	117.87(8)	118.1 (0.2)	117.2 (0.6)
C15-C18-C3	109.32(8)	109.0 (0.3)	109.2 (0.1)
C15-C2-C3	122.50(8)	122.5 (0.0)	122.2 (0.3)
C15-C3-C4	120.27(8)	120.5 (0.2)	121.1 (0.7)
C19-C20-C21	108.42(8)	107.0 (1.3)	109.1 (0.6)
C19-C20-C22	108.86(8)	107.2 (1.5)	108.8 (0.0)
C19-C20-C6	110.72(8)	111.3 (0.6)	108.7 (1.8)
C19-C21-C22	107.44(8)	108.8 (1.3)	108.0 (0.5)
C19-C21-C6	112.57(8)	111.6 (0.8)	112.4 (0.1)
C19-C22-C6	108.73(8)	110.7 (1.8)	109.9 (1.0)
C19-C5-C6	118.54(8)	119.7 (0.9)	119.1 (0.5)
C19-C6-C7	120.09(7)	120.1 (0.0)	119.5 (0.5)
C1-C13-C2	109.00(10)	110.2 (1.1)	111.3 (2.1)
C1-C14-C2	105.51(12)	105.4 (0.1)	106.4 (0.9)
C1-C2-C3	111.81(10)	110.1 (1.5)	109.6 (2.0)
C23-C24-C25	106.81(9)	108.8 (1.9)	108.0 (1.1)
C23-C24-C26	108.94(8)	107.0 (1.8)	109.0 (0.0)

	RSA	B3LYP/6-31G* (Δ in %)	PM3 (Δ in %)
C23-C24-C7	112.32(8)	111.6 (0.6)	112.6 (0.3)
C23-C25-C26	108.24(9)	107.2 (1.0)	108.9 (0.6)
C23-C25-C7	109.21(8)	110.7 (1.4)	109.8 (0.6)
C23-C26-C7	111.15(8)	111.3 (0.2)	108.5 (2.4)
C23-C6-C7	120.17(8)	120.1 (0.1)	119.6 (0.5)
C23-C7-C8	118.57(8)	119.7 (0.9)	119.0 (0.3)
C27-C28-C29	105.43(9)	105.2 (0.3)	105.1 (0.4)
C27-C28-C30	111.04(10)	111.1 (0.1)	110.5 (0.5)
C27-C29-C30	103.70(9)	103.4 (0.2)	106.2 (2.4)
C2-C3-C4	117.23(9)	116.9 (0.3)	116.8 (0.4)
C3-C4-C5	131.47(9)	132.0 (0.4)	128.8 (2.1)
C4-C5-C6	124.66(9)	125.3 (0.5)	124.5 (0.1)
C5-C6-C7	121.22(8)	120.3 (0.8)	121.4 (0.2)
C6-C7-C8	121.14(8)	120.3 (0.7)	121.4 (0.2)
C7-C8-C9	124.69(9)	125.3 (0.5)	124.4 (0.2)

Torsionswinkel in [°]

	RSA	B3LYP/6-31G*	PM3
C10-C11-C12-C27	-66.10(12)	-67.5	-69.5
C10-C11-C12-C9	109.21(11)	109.6	109.7
C10-C11-C27-C28	111.32(10)	113.4	122.4
C10-C11-C27-C29	-8.42(14)	-6.5	3.3
C10-C11-C27-C30	-126.93(10)	-124.6	-117.1
C10-C11-C27-C31	57.40(13)	56.2	54.2
C10-C11-C27-C32	177.12(9)	175.0	172.1
C10-C11-C31-C9	-127.29(10)	-126.7	-126.6

	RSA	B3LYP/6-31G*	PM3
C10-C11-C32-C9	-7.57(13)	-8.0	-8.7
C10-C11-C8-C9	-171.24(10)	-176.2	176.4
C10-C27-C28-C9	-63.85(12)	-63.6	-56.8
C10-C27-C29-C9	176.41(10)	176.6	-175.9
C10-C27-C30-C9	57.90(12)	58.4	63.7
C10-C27-C8-C9	4.15(16)	0.9	-4.4
C10-C7-C8-C9	169.53(10)	179.7	-179.7
C13-C15-C2-C3	63.52(13)	56.2	53.1
C13-C2-C3-C4	-116.58(11)	-126.7	-127.5
C14-C15-C2-C3	-177.00(13)	175.0	171.0
C14-C2-C3-C4	2.90(16)	-8.0	-9.6
C15-C16-C2-C3	-118.81(10)	-124.7	-114.2
C15-C16-C3-C4	61.29(12)	58.4	66.4
C15-C17-C2-C3	0.54(14)	-6.5	6.3
C15-C17-C3-C4	-179.36(10)	176.6	-173.1
C15-C18-C2-C3	119.51(10)	113.4	125.4
C15-C18-C3-C4	-60.39(12)	-63.6	-54.0
C15-C3-C4-C5	0.74(17)	0.9	-4.8
C19-C20-C5-C6	-57.19(12)	-33.0	-76.1
C19-C20-C6-C7	127.16(9)	145.8	105.3
C19-C21-C5-C6	-178.73(9)	-152.5	163.1
C19-C21-C6-C7	5.62(12)	26.3	-15.5
C19-C22-C5-C6	62.36(11)	86.1	42.9
C19-C22-C6-C7	-113.29(9)	-95.1	-135.8
C19-C23-C6-C7	-87.42(11)	88.7	-91.7
C19-C4-C5-C6	-174.97(9)	177.9	-179.0

	RSA	B3LYP/6-31G*	PM3
C19-C6-C7-C8	96.63(11)	-92.5	89.1
C1-C15-C2-C3	-58.29(13)	-67.5	-70.7
C1-C2-C3-C4	121.62(11)	109.6	108.8
C23-C24-C6-C7	0.50(12)	26.3	-14.8
C23-C24-C7-C8	176.55(9)	-152.5	164.5
C23-C25-C6-C7	-117.80(9)	-95.1	-135.2
C23-C25-C7-C8	58.25(12)	86.1	44.1
C23-C26-C6-C7	122.84(9)	145.8	105.9
C23-C26-C7-C8	-61.10(11)	-33.0	-74.8
C23-C5-C6-C7	97.05(11)	-92.5	89.7
C23-C7-C8-C9	-172.65(8)	177.9	179.7
C2-C3-C4-C5	-179.16(10)	-176.2	175.7
C3-C4-C5-C6	173.46(10)	179.7	172.3
C4-C5-C6-C7	0.63(15)	-0.9	-1.4
C5-C6-C7-C8	-78.90(12)	86.4	-89.5
C6-C7-C8-C9	3.36(14)	-0.9	-0.9

Abweichungen berechneter Torsionswinkel von der Röntgenstruktur

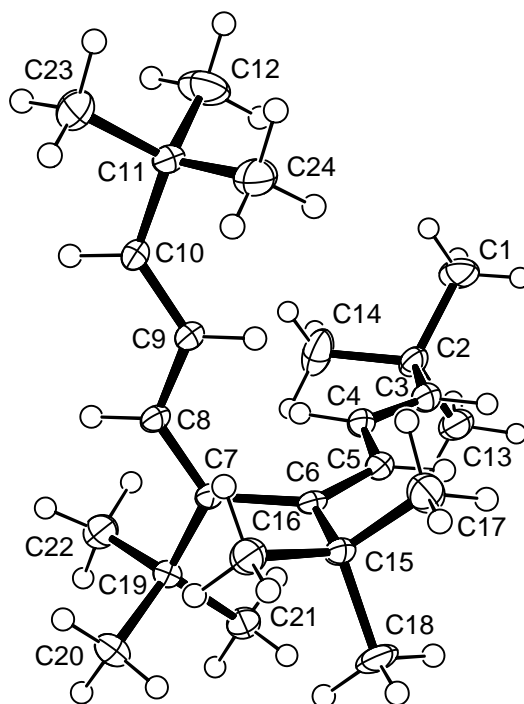
	C10-C7-C8-C9	C3-C4-C5-C6	C5-C6-C7-C8
PM3	10.2° (6.0 %)	1.2° (0.7 %)	10.6° (13.5 %)
B3LYP/6-31G*	10.0° (6.0 %)	6.2° (3.6 %)	7.5° (9.5 %)

Mittlere Abweichungen der berechneten Struktur von der Röntgenstruktur

	Bindungslängen	Bindungswinkel	Torsionswinkel
PM3	0.012 Å (0.8 %)	0.8° (0.6 %)	7.3° (6.7 %)
B3LYP/6-31G*	0.010 Å (0.6 %)	0.7° (0.7 %)	8.0° (6.4 %)

Standardbildungsenthalpie (PM3): -255.1 kJ/mol

**8.1.4 Vergleich von Röntgenstruktur mit Strukturberechnungen für das
(3*E*,5*Z*,7*Z*,9*E*)-6,7-Di-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7,9-
tetraen (91)**



Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
Zelldimensionen	$a = 18.630(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.838(2) \text{ \AA}$ $\beta = 100.693(4)^\circ$ $c = 10.587(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2294.4(8) \text{ \AA}^3$

Bindungslängen in [Å]

	RSA	HF/6-31G* (Δ in %)	PM3 (Δ in %)
C10-C11	1.519(4)	1.517 (0.1)	1.505 (0.9)
C10-C9	1.343(4)	1.326 (1.3)	1.337 (0.4)
C11-C12	1.538(4)	1.540 (0.1)	1.531 (0.5)
C11-C23	1.537(4)	1.540 (0.2)	1.528 (0.6)
C11-C24	1.540(4)	1.533 (0.5)	1.527 (0.8)
C13-C2	1.544(4)	1.540 (0.3)	1.530 (0.9)
C14-C2	1.539(4)	1.533 (0.4)	1.530 (0.6)
C15-C16	1.542(4)	1.538 (0.3)	1.526 (1.0)
C15-C17	1.537(4)	1.542 (0.3)	1.532 (0.3)
C15-C18	1.549(4)	1.544 (0.3)	1.532 (1.1)
C15-C6	1.551(4)	1.560 (0.6)	1.522 (1.9)
C19-C20	1.543(4)	1.543 (0.0)	1.531 (0.8)
C19-C21	1.543(4)	1.537 (0.4)	1.526 (1.1)
C19-C22	1.543(4)	1.541 (0.1)	1.532 (0.7)
C19-C7	1.557(4)	1.561 (0.3)	1.522 (2.2)
C1-C2	1.536(4)	1.540 (0.3)	1.529 (0.5)
C2-C3	1.518(4)	1.516 (0.1)	1.505 (0.9)
C3-C4	1.342(4)	1.327 (1.1)	1.338 (0.3)
C4-C5	1.460(4)	1.469 (0.6)	1.452 (0.5)
C5-C6	1.354(4)	1.333 (1.6)	1.347 (0.5)
C6-C7	1.511(4)	1.514 (0.2)	1.476 (2.3)
C7-C8	1.364(4)	1.332 (2.3)	1.347 (1.2)
C8-C9	1.457(4)	1.470 (0.9)	1.451 (0.4)

Bindungswinkel in [°]

	RSA	HF/6-31G* (Δ in %)	PM3 (Δ in %)
C10-C11-C12	108.6(3)	108.2 (0.3)	107.7 (0.8)
C10-C11-C23	108.4(2)	108.3 (0.1)	109.3 (0.8)
C10-C11-C24	112.2(2)	112.8 (0.6)	111.7 (0.5)
C10-C11-C9	126.5(2)	128.2 (1.3)	122.9 (2.9)
C10-C8-C9	124.0(3)	122.5 (1.2)	122.7 (1.1)
C11-C12-C23	108.5(2)	109.0 (0.5)	109.5 (0.9)
C11-C12-C24	109.8(3)	109.2 (0.6)	109.4 (0.4)
C11-C23-C24	109.3(3)	109.2 (0.1)	109.2 (0.1)
C13-C14-C2	109.1(3)	109.1 (0.0)	109.0 (0.1)
C13-C2-C3	107.7(2)	108.2 (0.5)	109.4 (1.6)
C14-C2-C3	112.3(2)	112.9 (0.5)	109.8 (2.2)
C15-C16-C17	107.6(2)	108.2 (0.6)	108.4 (0.8)
C15-C16-C18	108.4(2)	106.9 (1.4)	108.8 (0.3)
C15-C16-C6	111.8(2)	112.9 (0.9)	112.6 (0.7)
C15-C17-C18	107.9(2)	108.1 (0.2)	109.3 (1.3)
C15-C17-C6	110.9(2)	111.1 (0.1)	109.2 (1.5)
C15-C18-C6	110.0(2)	109.5 (0.4)	108.5 (1.4)
C15-C5-C6	121.1(2)	118.9 (1.8)	119.3 (1.4)
C15-C6-C7	119.8(2)	120.6 (0.7)	119.7 (0.1)
C19-C20-C21	108.1(2)	107.0 (1.1)	108.8 (0.7)
C19-C20-C22	107.7(2)	108.2 (0.5)	109.2 (1.4)
C19-C20-C7	110.3(2)	109.4 (0.8)	108.3 (1.8)
C19-C21-C22	107.7(2)	108.0 (0.3)	108.5 (0.7)
C19-C21-C7	111.8(2)	112.9 (1.0)	112.6 (0.7)
C19-C22-C7	111.1(2)	111.1 (0.0)	109.4 (1.5)
C19-C6-C7	120.5(2)	120.6 (0.1)	119.5 (0.8)

	RSA	HF/6-31G* (Δ in %)	PM3 (Δ in %)
C19-C7-C8	121.0(2)	118.8 (1.8)	119.4 (1.3)
C1-C13-C2	108.1(2)	109.0 (0.8)	108.9 (0.7)
C1-C14-C2	109.6(3)	109.2 (0.3)	109.7 (0.1)
C1-C2-C3	109.9(3)	108.3 (1.4)	110.0 (0.1)
C2-C3-C4	127.9(3)	128.2 (0.2)	123.1 (3.7)
C3-C4-C5	124.0(2)	122.5 (1.2)	122.2 (1.4)
C4-C5-C6	125.7(2)	127.8 (1.6)	123.9 (1.4)
C5-C6-C7	119.0(2)	120.5 (1.2)	120.9 (1.6)
C6-C7-C8	118.4(2)	120.5 (1.8)	121.1 (2.3)
C7-C8-C9	124.8(3)	127.8 (2.4)	124.0 (0.6)

Torsionswinkel in [°]

	RSA	HF/6-31G*	PM3
C10-C11-C12-C9	95.1(4)	-120.5	-90.5
C10-C11-C23-C9	-147.3(3)	121.4	150.6
C10-C11-C24-C9	-26.4(4)	0.3	29.6
C10-C11-C8-C9	-177.2(3)	179.0	176.7
C10-C7-C8-C9	177.0(3)	177.4	-174.0
C13-C2-C3-C4	-118.8(3)	-121.5	-179.1
C14-C2-C3-C4	1.3(4)	-0.6	-59.5
C15-C16-C5-C6	159.4(2)	178.8	166.3
C15-C16-C6-C7	-20.2(3)	-4.1	-12.7
C15-C17-C5-C6	39.3(3)	57.1	45.8
C15-C17-C6-C7	-140.3(2)	-125.8	-133.3
C15-C18-C5-C6	-80.1(3)	-62.2	-73.2
C15-C18-C6-C7	100.4(3)	114.8	107.7

	RSA	HF/6-31G*	PM3
C15-C19-C6-C7	-93.3(3)	90.5	-94.2
C15-C4-C5-C6	-179.6(2)	175.7	179.1
C15-C6-C7-C8	87.9(3)	-92.8	86.5
C19-C20-C6-C7	95.7(3)	112.7	108.1
C19-C20-C7-C8	-85.5(3)	-64.1	-72.6
C19-C21-C6-C7	-24.6(3)	-6.3	-12.2
C19-C21-C7-C8	154.2(3)	176.9	167.0
C19-C22-C6-C7	-144.9(2)	-127.9	-132.9
C19-C22-C7-C8	33.9(4)	55.3	46.3
C19-C5-C6-C7	87.1(3)	-92.5	86.7
C19-C7-C8-C9	-178.2(2)	175.9	177.7
C1-C2-C3-C4	123.7(3)	120.4	61.3
C2-C3-C4-C5	176.1(3)	179.1	178.5
C3-C4-C5-C6	-174.3(3)	176.1	-170.1
C4-C5-C6-C7	0.0(4)	-1.3	-1.8
C5-C6-C7-C8	-91.7(3)	84.2	-92.5
C6-C7-C8-C9	0.6(4)	-0.9	-3.1

Abweichungen berechneter Torsionswinkel von der Röntgenstruktur

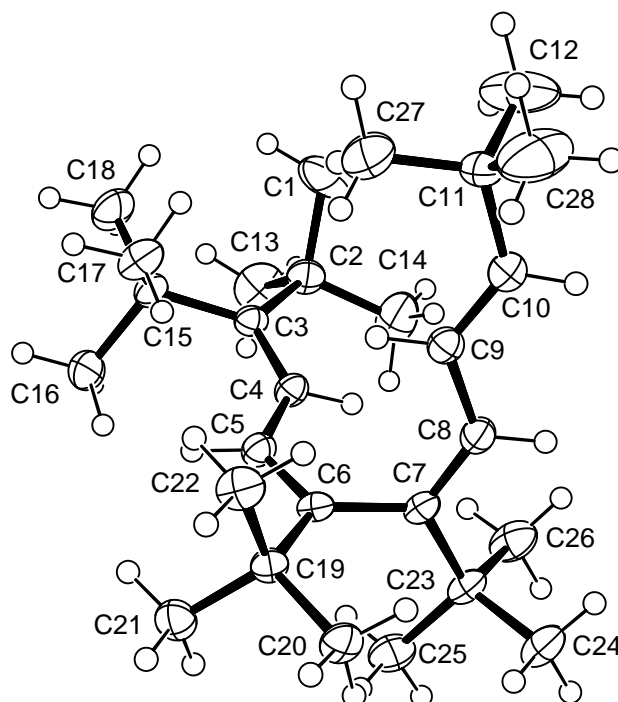
	C10-C7-C8-C9	C3-C4-C5-C6	C5-C6-C7-C8
PM3	3.0° (1.7 %)	4.2° (2.4 %)	0.8° (0.9 %)
HF/6-31G*	0.4° (0.2 %)	1.8° (1.0 %)	7.5° (8.1 %)

Mittlere Abweichungen der berechneten Struktur von der Röntgenstruktur

	Bindungslängen	Bindungswinkel	Torsionswinkel
PM3	0.014 Å (0.9 %)	1.3° (1.1 %)	2.7° (1.7 %)
HF/6-31G*	0.008 Å (0.5 %)	0.9° (0.8 %)	3.2° (3.1 %)

Standardbildungsenthalpie (PM3): -146.0 kJ/mol

8.1.5 Vergleich von Röntgenstruktur mit Strukturberechnungen für das
(5Z,7Z,9E)-3,6,7-Tri-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7,9-
tetraen (89)



Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P(-1)
Zelldimensionen	a = 9.072(2) Å $\alpha = 101.075(6)^\circ$ b = 11.884(2) Å $\beta = 90.646(6)^\circ$ c = 12.707(2) $\gamma = 91.046(6)^\circ$
Volumen	1344.0(4) Å ³

Bindungslängen in [Å]

	RSA	PM3 (Δ in %)		RSA	PM3 (Δ in %)
C10-C11	1.513(2)	1.506 (0.5)	C19-C6	1.546(2)	1.523 (1.5)
C10-C9	1.332(2)	1.338 (0.5)	C1-C2	1.546(3)	1.533 (0.8)
C11-C12	1.511(3)	1.529 (1.2)	C23-C24	1.534(2)	1.531 (0.2)
C11-C27	1.509(3)	1.529 (1.3)	C23-C25	1.542(2)	1.529 (0.8)
C11-C28	1.520(3)	1.530 (0.7)	C23-C26	1.533(2)	1.531 (0.1)
C13-C2	1.533(3)	1.530 (0.2)	C23-C7	1.551(2)	1.522 (1.9)
C14-C2	1.531(3)	1.542 (0.7)	C2-C3	1.548(2)	1.533 (1.0)
C15-C16	1.542(2)	1.537 (0.3)	C3-C4	1.354(2)	1.352 (0.1)
C15-C17	1.546(2)	1.535 (0.7)	C4-C5	1.451(2)	1.451 (0.0)
C15-C18	1.541(2)	1.535 (0.4)	C5-C6	1.353(2)	1.348 (0.4)
C15-C3	1.559(2)	1.532 (1.7)	C6-C7	1.496(2)	1.476 (1.3)
C19-C20	1.531(2)	1.529 (0.1)	C7-C8	1.336(2)	1.346 (0.7)
C19-C21	1.530(2)	1.531 (0.1)	C8-C9	1.460(2)	1.453 (0.5)
C19-C22	1.546(2)	1.532 (0.9)			

Bindungswinkel in [°]

	RSA	PM3 (Δ in %)
C10-C11-C12	108.63(15)	109.5 (0.8)
C10-C11-C27	112.11(15)	110.3 (1.7)
C10-C11-C28	108.06(15)	109.4 (1.3)
C10-C11-C9	127.74(16)	123.2 (3.5)
C10-C8-C9	123.37(15)	122.1 (1.0)
C11-C12-C27	109.41(19)	109.7 (0.3)
C11-C12-C28	109.9(2)	109.0 (0.8)
C11-C27-C28	108.69(18)	108.9 (0.2)
C13-C14-C2	105.51(16)	106.5 (0.9)
C13-C2-C3	111.33(14)	109.5 (1.7)
C14-C2-C3	112.90(13)	113.0 (0.1)
C15-C16-C17	110.93(14)	110.6 (0.3)
C15-C16-C18	104.99(14)	105.0 (0.0)
C15-C16-C3	108.85(13)	108.9 (0.1)
C15-C17-C18	103.96(14)	106.0 (2.0)
C15-C17-C3	109.67(13)	108.8 (0.8)
C15-C18-C3	118.27(14)	117.3 (0.8)
C15-C2-C3	122.15(13)	122.0 (0.1)
C15-C3-C4	120.19(14)	121.1 (0.7)
C19-C20-C21	108.00(13)	108.4 (0.3)
C19-C20-C22	106.67(13)	108.3 (1.5)
C19-C20-C6	113.69(13)	112.2 (1.3)
C19-C21-C22	108.60(14)	109.9 (1.2)
C19-C21-C6	112.19(12)	109.1 (2.8)
C19-C22-C6	107.44(12)	109.0 (1.5)
C19-C5-C6	118.63(14)	119.6 (0.9)

	RSA	PM3 (Δ in %)
C19-C6-C7	120.43(12)	118.7 (1.5)
C1-C13-C2	110.23(16)	111.3 (1.0)
C1-C14-C2	105.63(17)	104.9 (0.7)
C1-C2-C3	110.96(15)	111.5 (0.4)
C23-C24-C25	109.15(14)	108.3 (0.7)
C23-C24-C26	108.16(14)	110.0 (1.7)
C23-C24-C7	111.70(13)	109.1 (2.3)
C23-C25-C26	107.04(14)	108.2 (1.1)
C23-C25-C7	111.40(13)	112.1 (0.6)
C23-C26-C7	109.23(13)	109.1 (0.2)
C23-C6-C7	120.88(13)	118.5 (2.0)
C23-C7-C8	119.27(14)	120.5 (1.0)
C2-C3-C4	117.67(14)	116.9 (0.6)
C3-C4-C5	131.74(15)	128.6 (2.4)
C4-C5-C6	124.97(15)	124.3 (0.5)
C5-C6-C7	120.61(13)	121.7 (0.9)
C6-C7-C8	119.79(14)	121.0 (1.0)
C7-C8-C9	126.68(15)	123.8 (2.2)

Torsionswinkel in [°]

	RSA	PM3
C10-C11-C12-C9	122.8(2)	-63.9
C10-C11-C27-C9	1.8(3)	56.9
C10-C11-C28-C9	-118.0(2)	176.7
C10-C11-C8-C9	-177.55(16)	179.7
C10-C7-C8-C9	178.79(16)	-170.8
C13-C15-C2-C3	59.2(2)	-69.2

	RSA	PM3
C13-C2-C3-C4	-120.30(17)	109.7
C14-C15-C2-C3	177.66(16)	172.3
C14-C2-C3-C4	-1.8(2)	-8.8
C15-C16-C2-C3	-115.24(16)	121.3
C15-C16-C3-C4	64.24(19)	-57.5
C15-C17-C2-C3	123.23(16)	-118.0
C15-C17-C3-C4	-57.29(19)	63.1
C15-C18-C2-C3	4.4(2)	2.3
C15-C18-C3-C4	-176.17(16)	-176.6
C15-C3-C4-C5	0.9(3)	-4.3
C19-C20-C5-C6	-172.25(14)	-177.9
C19-C20-C6-C7	14.3(2)	1.0
C19-C21-C5-C6	-49.33(19)	62.0
C19-C21-C6-C7	137.26(15)	-119.0
C19-C22-C5-C6	69.96(18)	-58.0
C19-C22-C6-C7	-103.45(16)	120.9
C19-C23-C6-C7	-86.77(17)	96.4
C19-C4-C5-C6	-174.29(14)	-179.0
C19-C6-C7-C8	96.01(18)	-84.7
C1-C15-C2-C3	-64.0(2)	54.4
C1-C2-C3-C4	116.53(18)	-126.7
C23-C24-C6-C7	119.01(16)	-118.9
C23-C24-C7-C8	-63.76(19)	62.2
C23-C25-C6-C7	-3.33(19)	1.1
C23-C25-C7-C8	173.89(14)	-177.8
C23-C26-C6-C7	-121.38(16)	120.9

	RSA	PM3
C23-C26-C7-C8	55.9(2)	-58.0
C23-C5-C6-C7	99.94(18)	-84.7
C23-C7-C8-C9	-172.88(14)	-179.0
C2-C3-C4-C5	-179.63(15)	176.8
C3-C4-C5-C6	163.91(17)	-176.4
C4-C5-C6-C7	-0.9(2)	1.1
C5-C6-C7-C8	-77.3(2)	94.2
C6-C7-C8-C9	4.4(2)	1.2

Abweichungen berechneter Torsionswinkel von der Röntgenstruktur

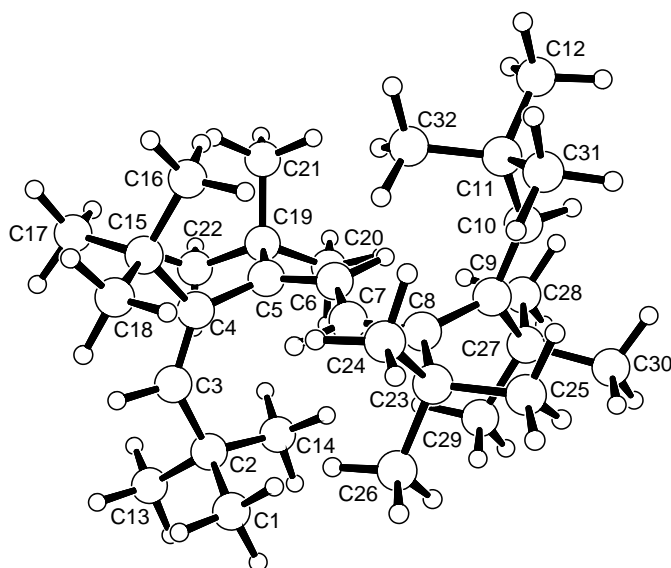
C10-C7-C8-C9	C3-C4-C5-C6	C5-C6-C7-C8
8.0° (4.5 %)	12.5° (7.6 %)	16.9° (21,8 %)

Mittlere Abweichungen der berechneten Struktur von der Röntgenstruktur

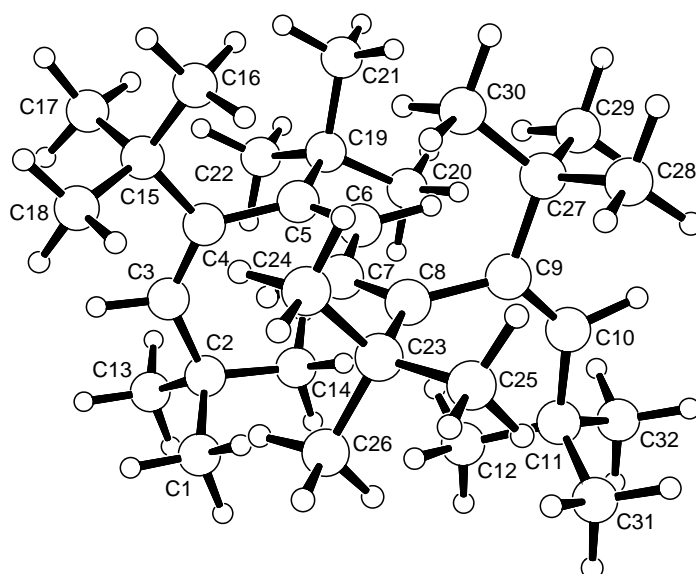
Bindungslängen	Bindungswinkel	Torsionswinkel
0.010 Å (0.7 %)	1.2° (1.1 %)	12.5° (11.3 %)

Standardbildungsenthalpie (PM3): -209.2 kJ/mol

8.1.6 Strukturberechnung zu (3Z,5Z,7Z,9Z)-4,5,8,9-Tetra-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen (57)



anti-57



syn-57

Bindungslängen in [Å]

	<i>syn-57</i>	<i>anti-57</i>		<i>syn-57</i>	<i>anti-57</i>
C1-C2	1.537	1.533	C11-C12	1.521	1.535
C2-C3	1.503	1.503	C11-C31	1.534	1.529
C2-C13	1.529	1.534	C11-C32	1.534	1.526
C2-C14	1.524	1.522	C15-C16	1.527	1.527
C3-C4	1.342	1.342	C15-C17	1.530	1.530
C4-C5	1.476	1.477	C15-C18	1.533	1.535
C4-C15	1.534	1.532	C19-C20	1.532	1.535
C5-C6	1.347	1.348	C19-C21	1.533	1.529
C5-C19	1.522	1.524	C19-C22	1.527	1.527
C6-C7	1.452	1.450	C23-C24	1.531	1.531
C7-C8	1.347	1.347	C23-C25	1.527	1.528
C8-C9	1.478	1.474	C23-C26	1.534	1.531
C8-C23	1.525	1.522	C27-C28	1.531	1.533
C9-C10	1.342	1.342	C27-C29	1.534	1.529
C9-C27	1.534	1.531	C27-C30	1.527	1.530
C10-C11	1.503	1.506			

Bindungswinkel in [°]

	<i>syn-57</i>	<i>anti-57</i>		<i>syn-57</i>	<i>anti-57</i>
C1-C2-C3	107.7	106.7	C12-C11-C32	108.5	108.2
C1-C2-C13	108.8	109.5	C31-C11-C32	109.7	109.3
C1-C2-C14	107.7	108.8	C4-C15-C16	113.2	112.8
C3-C2-C13	108.5	107.5	C4-C15-C17	109.5	108.6
C3-C2-C14	114.3	116.0	C4-C15-C18	107.9	110.1
C13-C2-C14	109.7	108.2	C16-C15-C17	108.3	109.1
C2-C3-C4	132.6	133.2	C16-C15-C18	108.1	106.9

	<i>syn-57</i>	<i>anti-57</i>		<i>syn-57</i>	<i>anti-57</i>
C3-C4-C5	125.6	124.8	C17-C15-C18	109.8	109.2
C3-C4-C15	117.0	117.5	C5-C19-C20	109.9	110.0
C5-C4-C15	117.3	117.6	C5-C19-C21	109.2	109.6
C4-C5-C6	120.0	120.4	C5-C19-C22	112.3	111.5
C4-C5-C19	120.4	120.3	C20-C19-C21	108.7	108.4
C6-C5-C19	119.6	119.3	C20-C19-C22	108.4	107.8
C5-C6-C7	124.1	123.6	C21-C19-C22	108.3	109.5
C6-C7-C8	123.9	124.1	C8-C23-C24	109.3	108.5
C7-C8-C9	120.5	120.4	C8-C23-C25	111.9	112.8
C7-C8-C23	119.3	119.3	C8-C23-C26	109.9	108.9
C9-C8-C23	120.2	120.3	C24-C23-C25	109.4	108.3
C8-C9-C10	124.7	125.0	C24-C23-C26	108.1	110.4
C8-C9-C27	117.7	117.0	C25-C23-C26	108.1	108.0
C10-C9-C27	117.6	117.9	C9-C27-C28	108.6	108.1
C9-C10-C11	133.2	131.3	C9-C27-C29	110.1	112.8
C10-C11-C12	116.2	108.1	C9-C27-C30	113.0	109.5
C10-C11-C31	107.5	109.4	C28-C27-C29	109.1	108.5
C10-C11-C32	106.7	113.1	C28-C27-C30	109.1	109.6
C12-C11-C31	108.2	108.7	C29-C27-C30	107.0	108.3

Torsionswinkel in [°]

	<i>syn-57</i>	<i>anti-57</i>		<i>syn-57</i>	<i>anti-57</i>
C1-C2-C3-C4	150.4	111.7	C6-C7-C8-C9	0.0	3.7
C13-C2-C3-C4	-92.0	-130.9	C6-C7-C8-C23	179.0	-174.9
C14-C2-C3-C4	30.8	-9.6	C7-C8-C9-C10	-88.8	91.0
C2-C3-C4-C5	-2.0	3.1	C7-C8-C9-C27	88.9	-84.7
C2-C3-C4-C15	-177.1	-174.2	C23-C8-C9-C10	92.3	-90.3

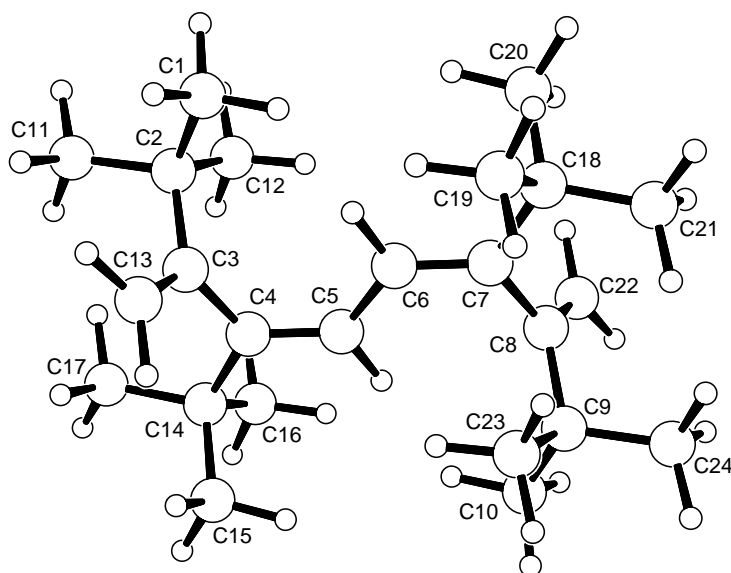
8.1 Strukturdaten aus Röntgenstrukturanalysen und Berechnungen 216

	<i>syn-57</i>	<i>anti-57</i>		<i>syn-57</i>	<i>anti-57</i>
C3-C4-C5-C6	-90.5	-87.2	C23-C8-C9-C27	-90.1	93.9
C3-C4-C5-C19	91.8	92.7	C7-C8-C23-C24	-76.3	-62.5
C15-C4-C5-C6	84.6	90.2	C7-C8-C23-C25	162.3	177.5
C15-C4-C5-C19	-93.1	-90.0	C7-C8-C23-C26	42.2	57.7
C3-C4-C15-C16	171.3	161.6	C9-C8-C23-C24	102.6	118.9
C3-C4-C15-C17	-67.7	-77.3	C9-C8-C23-C25	-18.7	-1.1
C3-C4-C15-C18	51.8	42.2	C9-C8-C23-C26	-138.8	-120.9
C5-C4-C15-C16	-4.2	-16.0	C8-C9-C10-C11	3.2	1.9
C5-C4-C15-C17	116.7	105.1	C27-C9-C10-C11	-174.5	177.6
C5-C4-C15-C18	-123.7	-135.4	C8-C9-C27-C28	105.2	123.0
C4-C5-C6-C7	-2.0	4.3	C8-C9-C27-C29	-135.4	3.1
C19-C5-C6-C7	175.8	-175.5	C8-C9-C27-C30	-15.9	-117.6
C4-C5-C19-C20	-123.6	-138.9	C10-C9-C27-C28	-77.0	-53.1
C4-C5-C19-C21	117.3	102.0	C10-C9-C27-C29	42.4	-173.0
C4-C5-C19-C22	-2.8	-19.4	C10-C9-C27-C30	161.9	66.3
C6-C5-C19-C20	58.7	41.0	C9-C10-C11-C12	-11.6	-159.9
C6-C5-C19-C21	-60.5	-78.1	C9-C10-C11-C31	-133.0	81.9
C6-C5-C19-C22	179.5	160.5	C9-C10-C11-C32	109.5	-40.2
C5-C6-C7-C8	-178.4	173.2			

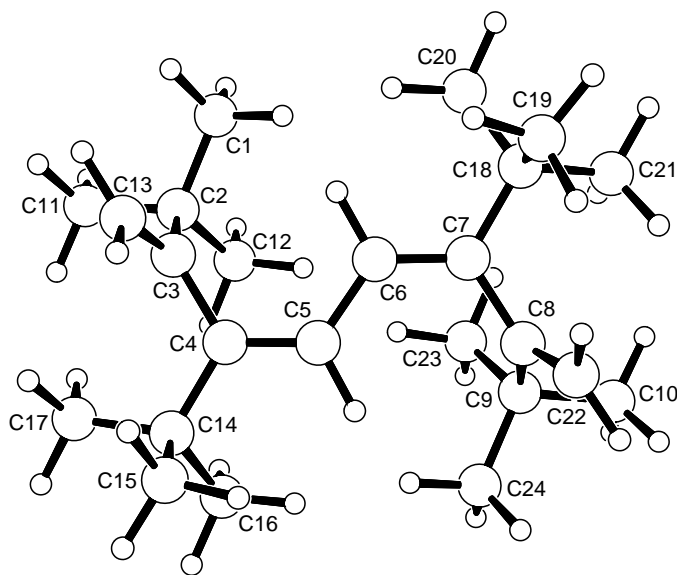
Standardbildungsenthalpien

<i>syn-57</i>	<i>anti-57</i>
-322.5 kJ/mol	-329.9 kJ/mol

8.1.7 Strukturberechnung zu (4Z,6Z)-4,7-Di-*tert*-butyl-2,2,9,9-tetramethyl-3,8-dimethylen-deca-4,6-dien (58)



anti-58



syn-58

Bindungslängen in [Å]

	<i>syn-58</i>	<i>anti-58</i>		<i>syn-58</i>	<i>anti-58</i>
C1-C2	1.530	1.531	C8-C9	1.519	1.520
C2-C3	1.521	1.521	C8-C22	1.337	1.336
C2-C11	1.530	1.530	C9-C10	1.532	1.530
C2-C12	1.531	1.529	C9-C23	1.529	1.529
C3-C4	1.476	1.475	C9-C24	1.530	1.530
C3-C13	1.336	1.336	C14-C15	1.531	1.531
C4-C5	1.346	1.346	C14-C16	1.531	1.532
C4-C14	1.520	1.521	C14-C17	1.528	1.527
C5-C6	1.449	1.449	C18-C19	1.533	1.530
C6-C7	1.346	1.346	C18-C20	1.530	1.532
C7-C8	1.477	1.476	C18-C21	1.528	1.528
C7-C18	1.522	1.520			

Bindungswinkel in [°]

	<i>syn-58</i>	<i>anti-58</i>		<i>syn-58</i>	<i>anti-57</i>
C1-C2-C3	108.8	108.9	C9-C8-C22	122.2	121.8
C1-C2-C11	110.3	110.4	C8-C9-C10	109.4	108.9
C1-C2-C12	108.7	108.3	C8-C9-C23	111.8	112.3
C3-C2-C11	108.7	108.8	C8-C9-C24	109.3	108.7
C3-C2-C12	112.3	112.3	C10-C9-C23	108.2	108.3
C11-C2-C12	107.9	108.2	C10-C9-C24	109.0	110.4
C2-C3-C4	118.8	119.0	C23-C9-C24	109.0	108.2
C2-C3-C13	121.9	121.8	C4-C14-C15	108.4	109.4
C4-C3-C13	119.3	119.2	C4-C14-C16	109.4	108.3
C3-C4-C5	121.5	121.9	C4-C14-C17	112.1	112.2

	<i>syn-58</i>	<i>anti-58</i>		<i>syn-58</i>	<i>anti-57</i>
C3-C4-C14	118.3	118.4	C15-C14-C16	109.4	109.2
C5-C4-C14	120.1	119.6	C15-C14-C17	108.7	108.8
C4-C5-C6	123.8	124.3	C16-C14-C17	108.7	108.9
C5-C6-C7	124.9	124.3	C7-C18-C19	106.7	109.5
C6-C7-C8	122.2	122.0	C7-C18-C20	111.2	108.2
C6-C7-C18	120.1	119.6	C7-C18-C21	112.1	112.2
C8-C7-C18	117.4	118.4	C19-C18-C20	110.1	109.1
C7-C8-C9	119.7	119.0	C19-C18-C21	109.1	108.9
C7-C8-C22	118.0	119.2	C20-C18-C21	107.7	108.8

Torsionswinkel in [°]

	<i>syn-58</i>	<i>anti-58</i>		<i>syn-58</i>	<i>anti-57</i>
C1-C2-C3-C4	-120.7	-121.4	C5-C6-C7-C8	-2.6	0.8
C1-C2-C3-C13	58.7	58.3	C5-C6-C7-C18	-176.7	178.2
C11-C2-C3-C4	119.1	118.3	C6-C7-C8-C9	77.6	-80.3
C11-C2-C3-C13	-61.5	-62.0	C6-C7-C8-C22	-102.6	99.3
C12-C2-C3-C4	-0.3	-1.4	C18-C7-C8-C9	-108.1	102.3
C12-C2-C3-C13	179.1	178.3	C18-C7-C8-C22	71.7	-78.1
C2-C3-C4-C5	79.1	80.3	C6-C7-C18-C19	82.1	46.8
C2-C3-C4-C14	-102.3	-102.3	C6-C7-C18-C20	-37.9	-72.0
C13-C3-C4-C5	-100.3	-99.4	C6-C7-C18-C21	-158.6	167.9
C13-C3-C4-C14	78.3	78.0	C8-C7-C18-C19	-92.4	-135.7
C3-C4-C5-C6	-1.1	-0.9	C8-C7-C18-C20	147.6	105.4
C14-C4-C5-C6	-179.7	-178.2	C8-C7-C18-C21	27.0	-14.7
C3-C4-C14-C15	-107.2	135.7	C7-C8-C9-C10	123.9	121.3
C3-C4-C14-C16	133.4	-105.4	C7-C8-C9-C23	4.1	1.3

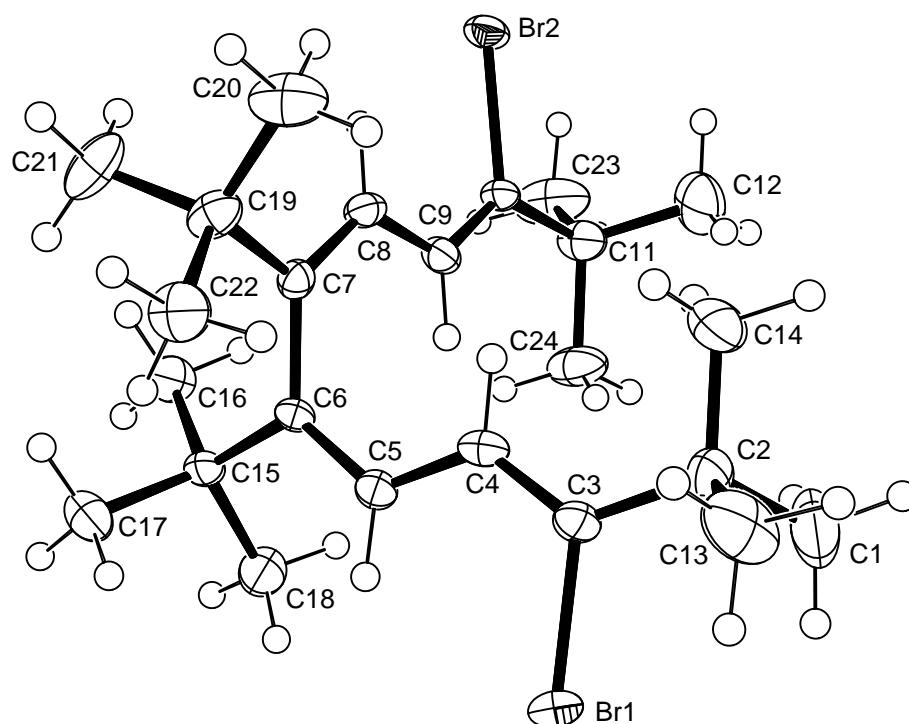
8.1 Strukturdaten aus Röntgenstrukturanalysen und Berechnungen 220

	<i>syn-58</i>	<i>anti-58</i>		<i>syn-58</i>	<i>anti-57</i>
C3-C4-C14-C17	12.8	14.8	C7-C8-C9-C24	-116.7	-118.3
C5-C4-C14-C15	71.3	-46.9	C22-C8-C9-C10	-55.9	-58.2
C5-C4-C14-C16	-48.0	72.0	C22-C8-C9-C23	-175.7	-178.2
C5-C4-C14-C17	-168.6	-167.8	C22-C8-C9-C24	63.5	62.1
C4-C5-C6-C7	-166.8	-179.7			

Standardbildungsenthalpien

<i>syn-58</i>	<i>anti-58</i>
-131.1 kJ/mol	-122.6 kJ/mol

**8.1.8 Vergleich von Röntgenstruktur mit Strukturberechnungen für das
(3Z,5Z,7Z,9Z)-3,10-Dibrom-6,7-di-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-
dodeca-3,5,7,9-tetraen (90)**



Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen	$a = 29.578(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.0343(14) \text{ \AA}$ $\beta = 90.699(5)^\circ$
	$c = 14.6191(18) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$5203.3(11) \text{ \AA}^3$

Bindungslängen in [Å]

	RSA	PM3 (Δ in %)		RSA	PM3 (Δ in %)
Br1-C3	1.926(4)	1.893 (1.7)	C19-C20	1.534(6)	1.533 (0.1)
Br2-C10	1.926(4)	1.893 (1.7)	C19-C21	1.525(6)	1.530 (0.3)
C10-C11	1.532(5)	1.492 (2.6)	C19-C22	1.534(6)	1.529 (0.3)
C10-C9	1.331(5)	1.329 (0.2)	C19-C7	1.559(5)	1.523 (2.3)
C11-C12	1.522(6)	1.531 (0.6)	C1-C2	1.534(6)	1.530 (0.3)
C11-C23	1.505(6)	1.531 (1.7)	C2-C3	1.529(5)	1.492 (2.4)
C11-C24	1.528(6)	1.531 (0.2)	C3-C4	1.338(5)	1.329 (0.7)
C13-C2	1.516(6)	1.531 (1.0)	C4-C5	1.442(5)	1.451 (0.6)
C14-C2	1.510(6)	1.531 (1.4)	C5-C6	1.344(5)	1.348 (0.3)
C15-C16	1.525(5)	1.529 (0.3)	C6-C7	1.495(5)	1.479 (1.1)
C15-C17	1.535(5)	1.531 (0.3)	C7-C8	1.356(5)	1.348 (0.6)
C15-C18	1.556(5)	1.532 (1.5)	C8-C9	1.440(5)	1.452 (0.8)
C15-C6	1.552(5)	1.522 (1.9)			

Bindungswinkel in [°]

	RSA	PM3 (Δ in %)
Br1-C2-C3	114.8(3)	111.9 (2.6)
Br1-C3-C4	118.3(3)	117.9 (0.3)
Br2-C10-C11	114.0(3)	111.8 (1.9)
Br2-C10-C9	118.8(3)	117.9 (0.7)
C10-C11-C12	109.1(4)	109.3 (0.2)
C10-C11-C23	110.9(4)	109.1 (1.6)
C10-C11-C24	109.3(3)	111.4 (1.9)
C10-C11-C9	127.1(4)	130.2 (2.5)
C10-C8-C9	127.4(4)	124.8 (2.1)

	RSA	PM3 (Δ in %)
C11-C12-C23	110.0(4)	109.9 (0.1)
C11-C12-C24	109.2(4)	108.6 (0.6)
C11-C23-C24	108.4(4)	108.7 (0.2)
C13-C14-C2	109.8(4)	108.7 (1.0)
C13-C2-C3	111.2(4)	109.1 (1.9)
C14-C2-C3	110.7(3)	111.4 (0.6)
C15-C16-C17	109.1(3)	108.3 (0.7)
C15-C16-C18	107.5(3)	108.2 (0.7)
C15-C16-C6	111.6(3)	112.2 (0.6)
C15-C17-C18	108.2(3)	109.6 (1.3)
C15-C17-C6	110.5(3)	109.2 (1.2)
C15-C18-C6	109.8(3)	109.2 (0.5)
C15-C5-C6	119.9(3)	120.2 (0.2)
C15-C6-C7	120.0(3)	118.6 (1.1)
C19-C20-C21	109.2(4)	109.7 (0.4)
C19-C20-C22	107.6(4)	108.2 (0.6)
C19-C20-C7	110.6(3)	109.2 (1.3)
C19-C21-C22	109.7(4)	108.3 (1.2)
C19-C21-C7	109.3(3)	109.2 (0.1)
C19-C22-C7	110.4(3)	112.2 (1.6)
C19-C6-C7	121.0(3)	118.7 (1.9)
C19-C7-C8	119.3(3)	120.2 (0.7)
C1-C13-C2	108.9(4)	109.9 (0.9)
C1-C14-C2	107.9(4)	108.6 (0.6)
C1-C2-C3	108.2(4)	109.2 (1.0)
C2-C3-C4	126.9(4)	130.2 (2.6)

	RSA	PM3 (Δ in %)
C3-C4-C5	127.7(4)	124.8 (2.2)
C4-C5-C6	125.2(4)	123.3 (1.6)
C5-C6-C7	120.0(4)	121.2 (1.0)
C6-C7-C8	119.7(3)	121.1 (1.2)
C7-C8-C9	125.3(4)	123.3 (1.6)

Torsionswinkel in [°]

	RSA	PM3
Br1-C13-C2-C3	-58.0(4)	-61.2
Br1-C14-C2-C3	179.7(3)	178.9
Br1-C1-C2-C3	61.6(4)	58.9
Br1-C3-C4-C5	-7.2(6)	0.8
Br2-C10-C11-C12	66.1(4)	58.9
Br2-C10-C11-C23	-55.2(4)	-61.2
Br2-C10-C11-C24	-174.6(3)	178.9
Br2-C10-C8-C9	-3.7(6)	0.8
C10-C11-C12-C9	-110.6(5)	-121.0
C10-C11-C23-C9	128.1(5)	118.8
C10-C11-C24-C9	8.6(6)	-1.1
C10-C11-C8-C9	172.9(4)	-179.3
C10-C7-C8-C9	177.8(4)	-162.9
C13-C2-C3-C4	125.3(5)	118.7
C14-C2-C3-C4	2.9(6)	-1.2
C15-C16-C5-C6	-153.3(4)	-177.9
C15-C16-C6-C7	26.2(5)	1.1
C15-C17-C5-C6	85.1(4)	62.0

	RSA	PM3
C15-C17-C6-C7	-95.3(4)	-119.0
C15-C18-C5-C6	-34.1(5)	-57.9
C15-C18-C6-C7	145.4(3)	121.2
C15-C19-C6-C7	91.3(4)	95.4
C15-C4-C5-C6	171.5(3)	-179.0
C15-C6-C7-C8	-89.1(5)	-85.6
C19-C20-C6-C7	141.5(4)	121.1
C19-C20-C7-C8	-38.1(5)	-57.8
C19-C21-C6-C7	-98.2(4)	-118.9
C19-C21-C7-C8	82.2(5)	62.1
C19-C22-C6-C7	22.6(5)	1.1
C19-C22-C7-C8	-157.1(4)	-177.8
C19-C5-C6-C7	-89.2(5)	-85.5
C19-C7-C8-C9	175.8(4)	-179.0
C1-C2-C3-C4	-115.2(5)	-121.1
C2-C3-C4-C5	169.5(4)	-179.1
C3-C4-C5-C6	-178.0(4)	-163.3
C4-C5-C6-C7	-8.1(6)	1.0
C5-C6-C7-C8	90.4(5)	93.4
C6-C7-C8-C9	-3.8(6)	1.1

Abweichungen berechneter Torsionswinkel von der Röntgenstruktur

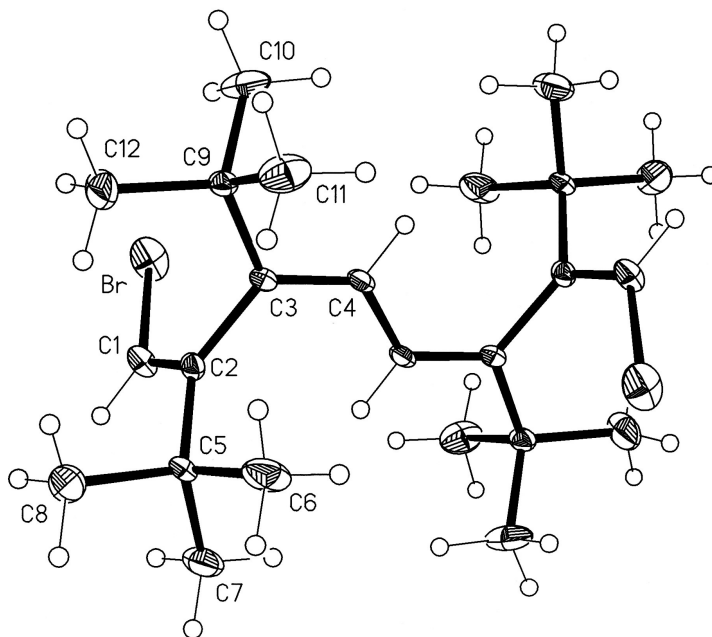
C10-C7-C8-C9	C3-C4-C5-C6	C5-C6-C7-C8
14.9° (8.4 %)	14.7° (8.2 %)	3.0 (3.4 %)

Mittlere Abweichungen der berechneten Struktur von der Röntgenstruktur

Bindungslängen	Bindungswinkel	Torsionswinkel
0.016 Å (1.0 %)	1.3° (1.1 %)	10.9° (6.7 %)

Standardbildungsenthalpie (PM3): -82.8 kJ/mol

8.1.9 Vergleich von Röntgenstruktur mit Strukturberechnungen für das *anti*-(4*Z*,6*Z*)-3,8-Bis-(*Z*-brommethylen)-4,7-di-*tert*-butyl-2,2,9,9-tetramethyl-deca-4,6-dien ((4*Z*,6*Z*)-122)



Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P ₂ ₁ /c
Zelldimensionen	a = 11.190(2) Å $\alpha = 90^\circ$
	b = 8.413(2) Å $\beta = 106.08(2)^\circ$
	c = 13.384(2) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1210.6(4) Å ³

Bindungslängen in [Å]

	RSA	PM3 (Δ in %)		RSA	PM3 (Δ in %)
Br-C1	1.880(4)	1.888 (0.4)	C3-C4	1.346(5)	1.347(0.1)
C10-C9	1.512(5)	1.530 (1.2)	C3-C9	1.544(5)	1.521(1.5)
C11-C9	1.523(6)	1.532 (0.6)	C4-C4#1	1.436(7)	1.452(1.1)
C12-C9	1.519(5)	1.529 (0.7)	C5-C6	1.530(6)	1.528(0.1)
C1-C2	1.332(5)	1.331 (0.1)	C5-C7	1.530(6)	1.531(0.1)
C2-C3	1.501(5)	1.477 (1.6)	C5-C8	1.536(5)	1.530(0.4)
C2-C5	1.538(5)	1.524 (0.9)			

Bindungswinkel in [°]

	RSA	PM3 (Δ in %)
Br-C1-C2	124.9(3)	118.2 (5.4)
C10-C11-C9	107.4(3)	109.1 (1.5)
C10-C12-C9	109.1(4)	108.6 (0.4)
C10-C3-C9	109.8(3)	109.7 (0.1)
C11-C12-C9	108.2(4)	108.6 (0.3)
C11-C3-C9	109.8(3)	109.0 (0.7)
C12-C3-C9	112.5(3)	111.8 (0.6)
C1-C2-C3	120.8(3)	120.4 (0.4)

	RSA	PM3 (Δ in %)
C1-C2-C5	118.0(3)	119.9 (1.6)
C2-C3-C4	119.3(3)	120.6 (1.1)
C2-C3-C5	121.1(3)	119.7 (1.1)
C2-C3-C9	120.7(3)	118.9 (1.5)
C2-C5-C6	111.7(3)	112.4 (0.6)
C2-C5-C7	111.0(3)	108.8 (2.0)
C2-C5-C8	110.6(3)	108.5 (1.9)
C3-C4-C4#1	126.3(4)	123.3 (2.3)
C3-C4-C9	120.0(3)	120.5 (0.4)
C5-C6-C7	107.4(3)	108.1 (0.7)
C5-C6-C8	109.2(4)	108.6 (0.6)
C5-C7-C8	106.9(3)	110.5 (3.4)

Torsionswinkel in [°]

	RSA	PM3
Br-C(1)-C(2)-C(3)	0.2(5)	0.0
Br-C(1)-C(2)-C(5)	-176.7(2)	-178.6
C(10)-C(2)-C(3)-C(9)	-125.3(4)	-127.5
C(10)-C(3)-C(4)-C(9)	52.9(5)	53.6
C(11)-C(2)-C(3)-C(9)	116.9(4)	113.1
C(11)-C(3)-C(4)-C(9)	-65.0(4)	-65.7
C(12)-C(2)-C(3)-C(9)	-3.6(5)	-6.9
C(12)-C(3)-C(4)-C(9)	174.5(4)	174.2
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-87.9(4)	-95.8
C(1)-C(2)-C(3)-C(9)	90.3(4)	85.4
C(1)-C(2)-C(5)-C(6)	170.2(4)	176.8
C(1)-C(2)-C(5)-C(7)	50.4(4)	57.1

	RSA	PM3
C(1)-C(2)-C(5)-C(8)	-68.0(5)	-63.2
C(2)-C(3)-C(4)-C(4)#1	0.5(6)	-2.3
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	89.0(4)	82.9
C(2)-C(3)-C(5)-C(6)	-6.7(5)	-1.8
C(2)-C(3)-C(5)-C(7)	-126.5(3)	-121.5
C(2)-C(3)-C(5)-C(8)	115.1(4)	118.2
C(2)-C(3)-C(5)-C(9)	-92.9(4)	-96.0
C(3)-C(4)-C(4)#1-C(9)	-177.6(4)	176.5

Symmetrioperator: #1 -x+1, -y+1, -z+1

Abweichungen berechneter Torsionswinkel von der Röntgenstruktur

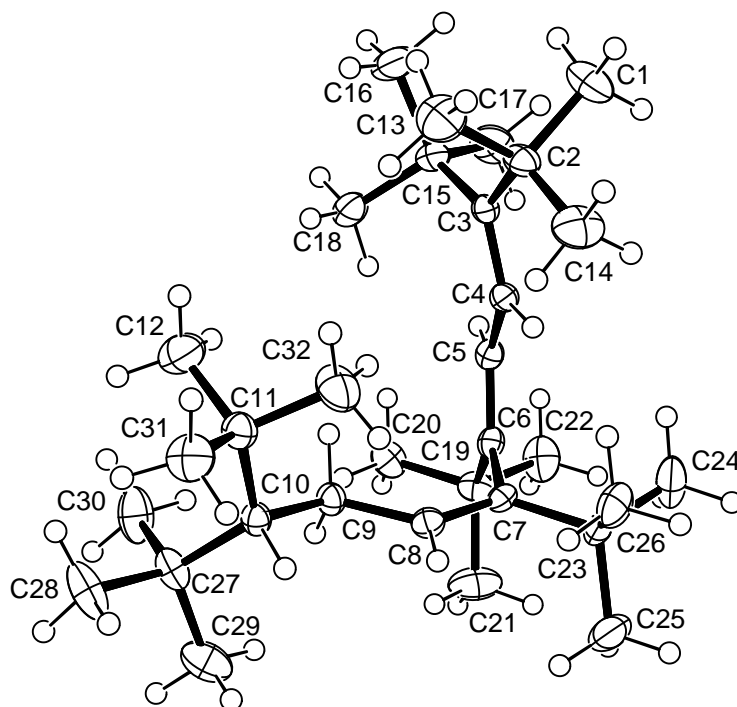
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	C(2)-C(3)-C(4)-C(4)#1
7.9° (8.2 %)	2.8° (569.6 %)

Mittlere Abweichungen der berechneten Struktur von der Röntgenstruktur

Bindungslängen	Bindungswinkel	Torsionswinkel
0.010 Å (0.7 %)	1.5° (1.3 %)	5.4° (288.9 %)

Standardbildungsenthalpie (PM3): -55.6 kJ/mol

**8.1.10 Vergleich von Röntgenstruktur mit Strukturberechnungen für das
(5*Z*,7*Z*)-3,6,7,10-Tetra-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7-
trien (152)**



Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Zelldimensionen	$a = 11.480(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.661(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$
	$c = 33.685(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$6056.5(16) \text{ \AA}^3$

Bindungslängen in [Å]

	RSA	PM3 (Δ in %)		RSA	PM3 (Δ in %)
C10-C11	1.574(2)	1.566 (0.5)	C1-C2	1.539(2)	1.534 (0.3)
C10-C27	1.573(2)	1.567 (0.4)	C23-C24	1.536(2)	1.530 (0.4)
C10-C9	1.553(2)	1.544 (0.6)	C23-C25	1.535(2)	1.529 (0.4)
C11-C12	1.525(3)	1.526 (0.1)	C23-C26	1.534(2)	1.533 (0.1)
C11-C31	1.535(3)	1.531 (0.3)	C23-C7	1.553(2)	1.522 (2.0)
C11-C32	1.533(3)	1.541 (0.5)	C27-C28	1.541(3)	1.529 (0.8)
C13-C2	1.544(3)	1.530 (0.9)	C27-C29	1.532(3)	1.538 (0.4)
C14-C2	1.524(3)	1.541 (1.1)	C27-C30	1.539(3)	1.530 (0.6)
C15-C16	1.544(2)	1.532 (0.8)	C2-C3	1.549(2)	1.533 (1.0)
C15-C17	1.531(3)	1.534 (0.2)	C3-C4	1.351(2)	1.350 (0.1)
C15-C18	1.550(2)	1.539 (0.7)	C4-C5	1.459(2)	1.451 (0.5)
C15-C3	1.563(2)	1.530 (2.1)	C5-C6	1.348(2)	1.348 (0.0)
C19-C20	1.543(2)	1.532 (0.7)	C6-C7	1.504(2)	1.477 (1.8)
C19-C21	1.526(2)	1.528 (0.1)	C7-C8	1.337(2)	1.344 (0.5)
C19-C22	1.535(2)	1.532 (0.2)	C8-C9	1.502(2)	1.487 (1.0)
C19-C6	1.552(2)	1.523 (1.9)			

Bindungswinkel in [°]

	RSA	PM3 (Δ in %)
C10-C11-C12	113.82(15)	112.8 (0.9)
C10-C11-C27	120.67(14)	119.5 (1.0)
C10-C11-C31	112.27(14)	112.7 (0.4)
C10-C11-C32	108.28(14)	108.7 (0.4)
C10-C11-C9	111.80(13)	109.6 (2.0)
C10-C27-C28	113.48(15)	113.3 (0.2)

	RSA	PM3 (Δ in %)
C10-C27-C29	108.05(15)	108.1 (0.1)
C10-C27-C30	113.15(15)	113.3 (0.1)
C10-C27-C9	109.43(13)	109.4 (0.0)
C10-C8-C9	115.56(13)	114.2 (1.2)
C11-C12-C31	108.88(16)	108.6 (0.3)
C11-C12-C32	107.90(16)	108.3 (0.4)
C11-C31-C32	105.25(16)	105.3 (0.1)
C13-C14-C2	105.46(16)	107.0 (1.5)
C13-C2-C3	112.85(15)	109.0 (3.5)
C14-C2-C3	112.88(14)	112.9 (0.0)
C15-C16-C17	106.42(16)	107.0 (0.5)
C15-C16-C18	102.88(15)	104.9 (2.0)
C15-C16-C3	117.58(15)	116.9 (0.6)
C15-C17-C18	110.44(15)	110.0 (0.4)
C15-C17-C3	109.45(14)	108.3 (1.0)
C15-C18-C3	109.82(14)	109.5 (0.3)
C15-C2-C3	121.87(13)	122.3 (0.3)
C15-C3-C4	120.27(15)	120.9 (0.5)
C19-C20-C21	107.25(15)	107.8 (0.6)
C19-C20-C22	107.66(15)	110.0 (2.2)
C19-C20-C6	109.55(14)	109.5 (0.0)
C19-C21-C22	108.65(16)	108.1 (0.6)
C19-C21-C6	112.69(14)	112.8 (0.1)
C19-C22-C6	110.86(14)	108.6 (2.0)
C19-C5-C6	118.28(14)	119.7 (1.2)
C19-C6-C7	120.65(13)	119.2 (1.2)

	RSA	PM3 (Δ in %)
C1-C13-C2	109.32(16)	111.2 (1.7)
C1-C14-C2	105.61(16)	104.6 (0.9)
C1-C2-C3	110.36(14)	112.0 (1.5)
C23-C24-C25	108.62(16)	108.6 (0.0)
C23-C24-C26	108.09(15)	108.1 (0.1)
C23-C24-C7	111.34(14)	112.0 (0.6)
C23-C25-C26	107.13(15)	109.4 (2.1)
C23-C25-C7	111.40(14)	109.6 (1.6)
C23-C26-C7	110.09(13)	109.0 (1.0)
C23-C6-C7	121.26(14)	118.6 (2.2)
C23-C7-C8	119.25(15)	120.6 (1.1)
C27-C28-C29	106.52(17)	105.8 (0.7)
C27-C28-C30	106.93(16)	108.0 (1.0)
C27-C29-C30	108.42(16)	108.0 (0.4)
C2-C3-C4	117.85(14)	116.9 (0.8)
C3-C4-C5	131.72(15)	128.5 (2.4)
C4-C5-C6	125.52(15)	124.2 (1.1)
C5-C6-C7	120.93(14)	121.1 (0.1)
C6-C7-C8	119.49(14)	120.8 (1.1)
C7-C8-C9	127.36(15)	123.6 (2.9)

Torsionswinkel in [°]

	RSA	PM3
C10-C11-C12-C27	-53.6(2)	-62.8
C10-C11-C12-C9	77.24(18)	64.5
C10-C11-C27-C28	-46.1(2)	-52.576
C10-C11-C27-C29	-163.94(15)	-169.4

	RSA	PM3
C10-C11-C27-C30	76.0(2)	70.91
C10-C11-C27-C31	70.7(2)	60.599
C10-C11-C27-C32	-173.56(16)	177.014
C10-C11-C31-C9	-158.50(15)	-172.011
C10-C11-C32-C9	-42.74(19)	-55.605
C10-C11-C8-C9	89.87(17)	136.4
C10-C27-C28-C9	-177.89(16)	180
C10-C27-C29-C9	64.23(18)	63.1
C10-C27-C30-C9	-55.8(2)	-56.547
C10-C27-C8-C9	-133.77(15)	-90.7
C10-C7-C8-C9	-166.63(16)	165.2
C13-C15-C2-C3	62.0(2)	74.0
C13-C2-C3-C4	-119.56(17)	-105.4
C14-C15-C2-C3	-178.56(16)	-167.2
C14-C2-C3-C4	-0.1(2)	13.4
C15-C16-C2-C3	-15.0(2)	-10.5
C15-C16-C3-C4	166.55(17)	168.8
C15-C17-C2-C3	106.48(17)	110.3
C15-C17-C3-C4	-71.95(19)	-70.3
C15-C18-C2-C3	-132.12(16)	-129.7
C15-C18-C3-C4	49.4(2)	49.7
C15-C3-C4-C5	5.6(3)	5.9
C19-C20-C5-C6	-58.5(2)	-63.6
C19-C20-C6-C7	117.28(16)	115.8
C19-C21-C5-C6	-177.79(16)	176.3
C19-C21-C6-C7	-2.0(2)	-4.3

	RSA	PM3
C19-C22-C5-C6	60.2(2)	56.6
C19-C22-C6-C7	-124.05(17)	-124.0
C19-C23-C6-C7	92.73(19)	93.5
C19-C4-C5-C6	-179.80(15)	-177.9
C19-C6-C7-C8	-87.48(19)	-88.9
C1-C15-C2-C3	-60.7(2)	-49.4
C1-C2-C3-C4	117.81(17)	131.2
C23-C24-C6-C7	8.6(2)	2.8
C23-C24-C7-C8	-171.15(16)	-174.8
C23-C25-C6-C7	-112.78(17)	-117.8
C23-C25-C7-C8	67.4(2)	64.6
C23-C26-C6-C7	128.51(16)	122.5
C23-C26-C7-C8	-51.3(2)	-55.1
C23-C5-C6-C7	-91.62(19)	-87.2
C23-C7-C8-C9	179.38(15)	175.9
C2-C3-C4-C5	-172.93(16)	-174.7
C3-C4-C5-C6	-162.85(17)	-164.9
C4-C5-C6-C7	4.4(3)	2.8
C5-C6-C7-C8	88.2(2)	90.4
C6-C7-C8-C9	-0.4(3)	-1.7

Abweichungen berechneter Torsionswinkel von der Röntgenstruktur

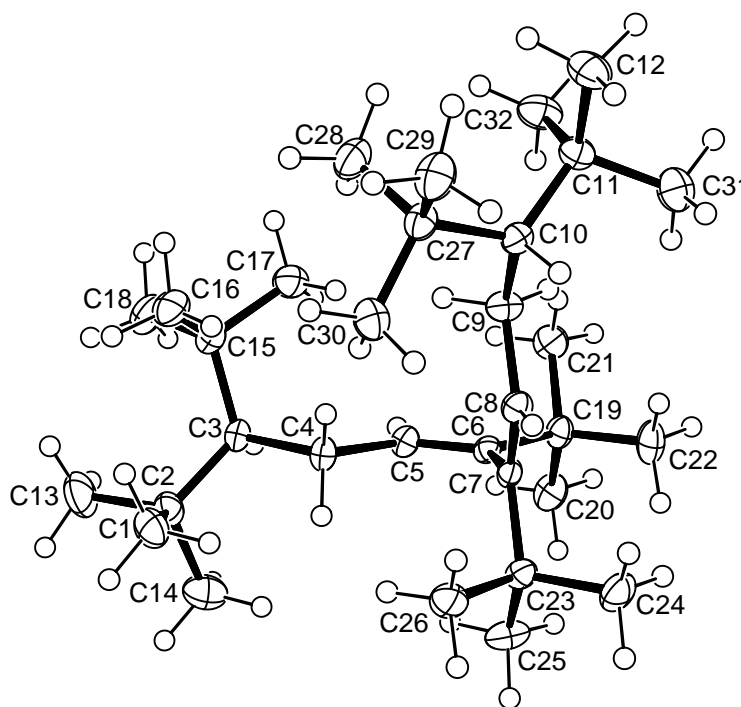
C10-C7-C8-C9	C3-C4-C5-C6	C5-C6-C7-C8
1.4° (0.8 %)	2.1° (1.3 %)	2.2 (2.5 %)

Mittlere Abweichungen der berechneten Struktur von der Röntgenstruktur

Bindungslängen	Bindungswinkel	Torsionswinkel
0.010 Å (0.7 %)	1.1 (0.9 %)	1.9° (1.5 %)

Standardbildungsenthalpie (PM3): -376.1 kJ/mol

**8.1.11 Vergleich von Röntgenstruktur mit Strukturberechnungen für das
(5Z,7Z)-3,6,7,10-Tetra-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-5,7-
dien (153)**



Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P(-1)
Zelldimensionen	a = 8.7800(12) Å $\alpha = 86.785(6)^\circ$ b = 11.7302(16) Å $\beta = 84.032(6)^\circ$ c = 15.928(2) Å $\gamma = 70.598(5)^\circ$
Volumen	1538.5(4) Å ³

Bindungslängen in [Å]

	RSA	PM3 (Δ in %)		RSA	PM3 (Δ in %)
C10-C11	1.5710(14)	1.566 (0.3)	C1-C2	1.5356(15)	1.526 (0.6)
C10-C27	1.5720(14)	1.567 (0.3)	C23-C24	1.5328(14)	1.528 (0.3)
C10-C9	1.5495(13)	1.540 (0.6)	C23-C25	1.5273(14)	1.530 (0.2)
C11-C12	1.5319(14)	1.532 (0.0)	C23-C26	1.5354(14)	1.533 (0.2)
C11-C31	1.5394(16)	1.540 (0.0)	C23-C7	1.5530(13)	1.520 (2.1)
C11-C32	1.5375(15)	1.527 (0.7)	C27-C28	1.5334(14)	1.528 (0.4)
C13-C2	1.5329(15)	1.531 (0.1)	C27-C29	1.5400(14)	1.528 (0.8)
C14-C2	1.5405(16)	1.540 (0.0)	C27-C30	1.5393(15)	1.539 (0.0)
C15-C16	1.5327(15)	1.528 (0.3)	C2-C3	1.5764(14)	1.566 (0.7)
C15-C17	1.5405(15)	1.528 (0.8)	C3-C4	1.5524(13)	1.541 (0.7)
C15-C18	1.5386(15)	1.539 (0.0)	C4-C5	1.5085(13)	1.488 (1.4)
C15-C3	1.5698(14)	1.566 (0.2)	C5-C6	1.3336(13)	1.344 (0.8)
C19-C20	1.5373(14)	1.529 (0.5)	C6-C7	1.5073(13)	1.478 (1.9)
C19-C21	1.5351(14)	1.534 (0.1)	C7-C8	1.3338(13)	1.344 (0.8)
C19-C22	1.5307(14)	1.531 (0.0)	C8-C9	1.5071(13)	1.489 (1.2)
C19-C6	1.5542(13)	1.520 (2.2)			

Bindungswinkel in [°]

	RSA	PM3 (Δ in %)
C10-C11-C12	114.36(8)	112.3 (1.8)
C10-C11-C27	120.38(8)	119.6 (0.6)
C10-C11-C31	107.08(8)	109.0 (1.8)
C10-C11-C32	113.73(8)	113.1 (0.6)
C10-C11-C9	109.01(7)	109.9 (0.8)
C10-C27-C28	113.44(8)	113.5 (0.0)
C10-C27-C29	112.39(8)	112.8 (0.4)
C10-C27-C30	109.15(8)	108.3 (0.8)
C10-C27-C9	111.93(8)	109.3 (2.3)
C10-C8-C9	115.60(8)	114.2 (1.2)
C11-C12-C31	105.61(9)	105.7 (0.1)
C11-C12-C32	107.17(9)	108.7 (1.4)
C11-C31-C32	108.48(9)	107.8 (0.7)
C13-C14-C2	105.73(10)	105.7 (0.0)
C13-C2-C3	114.50(9)	112.2 (2.0)
C14-C2-C3	106.72(9)	108.9 (2.1)
C15-C16-C17	107.99(9)	108.2 (0.2)
C15-C16-C18	108.78(9)	107.5 (1.2)
C15-C16-C3	113.05(8)	113.5 (0.4)
C15-C17-C18	104.83(9)	106.2 (1.3)
C15-C17-C3	109.13(8)	112.8 (3.4)
C15-C18-C3	112.65(9)	108.3 (3.9)
C15-C2-C3	120.26(8)	119.6 (0.5)
C15-C3-C4	111.67(8)	109.4 (2.1)
C19-C20-C21	107.69(8)	110.0 (2.1)
C19-C20-C22	108.37(8)	108.6 (0.2)

	RSA	PM3 (Δ in %)
C19-C20-C6	110.44(8)	109.8 (0.6)
C19-C21-C22	108.15(9)	107.5 (0.6)
C19-C21-C6	109.68(8)	108.6 (1.0)
C19-C22-C6	112.38(8)	112.3 (0.1)
C19-C5-C6	119.17(8)	121.3 (1.8)
C19-C6-C7	120.36(8)	118.6 (1.5)
C1-C13-C2	107.44(9)	108.7 (1.2)
C1-C14-C2	108.12(10)	107.9 (0.2)
C1-C2-C3	113.86(8)	113.0 (0.7)
C23-C24-C25	108.75(9)	108.7 (0.1)
C23-C24-C26	107.86(8)	110.0 (2.0)
C23-C24-C7	110.69(8)	109.8 (0.8)
C23-C25-C26	107.87(9)	107.5 (0.3)
C23-C25-C7	112.04(8)	112.3 (0.2)
C23-C26-C7	109.50(8)	108.6 (0.8)
C23-C6-C7	120.70(8)	118.6 (1.7)
C23-C7-C8	118.99(8)	121.3 (2.0)
C27-C28-C29	108.59(9)	108.2 (0.4)
C27-C28-C30	107.91(9)	107.5 (0.4)
C27-C29-C30	104.92(9)	106.2 (1.2)
C2-C3-C4	108.87(8)	109.8 (0.9)
C3-C4-C5	115.78(8)	114.2 (1.4)
C4-C5-C6	126.37(8)	122.3 (3.2)
C5-C6-C7	120.42(8)	119.9 (0.4)
C6-C7-C8	120.26(8)	120.0 (0.3)
C7-C8-C9	126.18(9)	122.3 (3.0)

Torsionswinkel in [°]

	RSA	PM3
C10-C11-C12-C27	43.36(12)	64.2
C10-C11-C12-C9	174.65(9)	-168.1
C10-C11-C27-C28	55.17(12)	71.2
C10-C11-C27-C29	-68.51(11)	-52.3
C10-C11-C27-C30	175.53(8)	-169.5
C10-C11-C27-C31	159.98(9)	-179.0
C10-C11-C27-C32	-80.21(11)	-59.2
C10-C11-C31-C9	-68.73(10)	-51.4
C10-C11-C32-C9	51.09(11)	68.4
C10-C11-C8-C9	136.01(9)	130.6
C10-C27-C28-C9	-74.86(10)	-56.7
C10-C27-C29-C9	161.46(8)	180.0
C10-C27-C30-C9	45.50(10)	62.6
C10-C27-C8-C9	-88.31(10)	-96.3
C10-C7-C8-C9	179.97(9)	-168.7
C13-C15-C2-C3	44.63(13)	64.3
C13-C2-C3-C4	175.26(9)	-168.1
C14-C15-C2-C3	161.24(9)	-179.1
C14-C2-C3-C4	-68.12(10)	-51.4
C15-C16-C2-C3	55.93(12)	71.1
C15-C16-C3-C4	-73.46(10)	-56.7
C15-C17-C2-C3	176.12(9)	-52.4
C15-C17-C3-C4	46.72(10)	180.0
C15-C18-C2-C3	-67.89(11)	-169.6
C15-C18-C3-C4	162.71(8)	62.6
C15-C3-C4-C5	-88.26(10)	-96.3

	RSA	PM3
C19-C20-C5-C6	-60.07(11)	-62.1
C19-C20-C6-C7	122.57(9)	122.1
C19-C21-C5-C6	58.46(12)	58.2
C19-C21-C6-C7	-118.90(9)	-117.7
C19-C22-C5-C6	178.78(9)	177.0
C19-C22-C6-C7	1.43(12)	1.1
C19-C23-C6-C7	-91.55(10)	-91.9
C19-C4-C5-C6	-178.22(9)	-170.7
C19-C6-C7-C8	91.20(11)	92.2
C1-C15-C2-C3	-79.55(11)	-59.1
C1-C2-C3-C4	51.08(11)	68.5
C23-C24-C6-C7	122.33(9)	122.1
C23-C24-C7-C8	-60.39(11)	-62.0
C23-C25-C6-C7	0.76(12)	1.1
C23-C25-C7-C8	178.04(9)	177.0
C23-C26-C6-C7	-118.89(9)	-117.6
C23-C26-C7-C8	58.40(11)	58.3
C23-C5-C6-C7	91.13(11)	92.2
C23-C7-C8-C9	-177.59(9)	-170.6
C2-C3-C4-C5	136.60(9)	130.6
C3-C4-C5-C6	176.73(9)	-168.6
C4-C5-C6-C7	-0.86(15)	5.1
C5-C6-C7-C8	-86.12(12)	-83.8
C6-C7-C8-C9	-0.30(14)	5.2

Abweichungen berechneter Torsionswinkel von der Röntgenstruktur

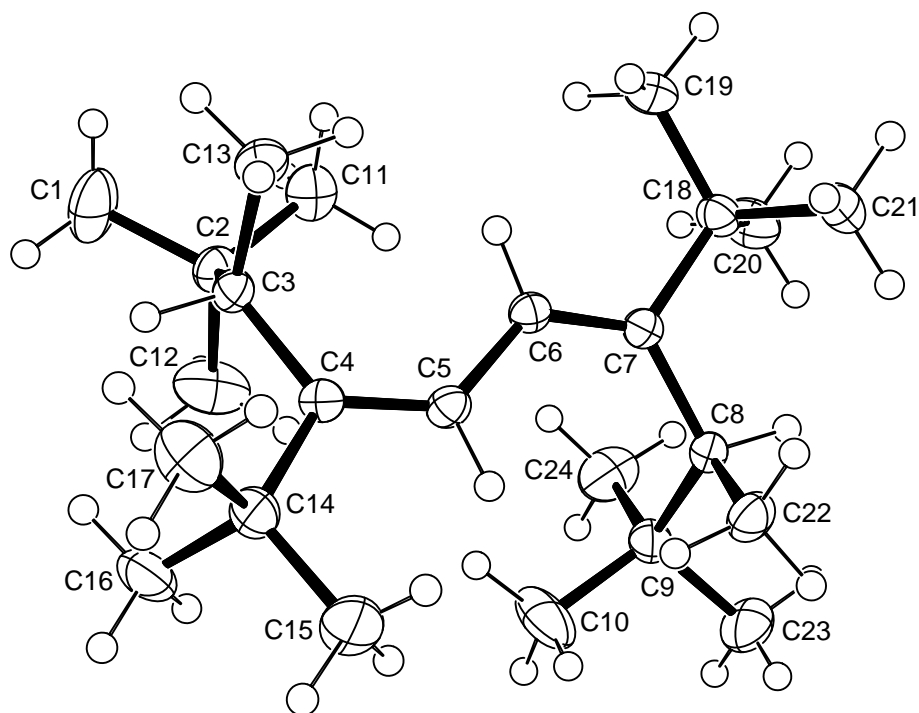
C10-C7-C8-C9	C3-C4-C5-C6	C5-C6-C7-C8
11.3° (6.3 %)	8.1° (4.6 %)	2.4° (2.7 %)

Mittlere Abweichungen der berechneten Struktur von der Röntgenstruktur

Bindungslängen	Bindungswinkel	Torsionswinkel
0.009 Å (0.6 %)	1.3° (1.1 %)	7.2° (4.5 %)

Standardbildungsenthalpie (PM3): -478.9 kJ/mol

8.1.12 Vergleich von Röntgenstruktur mit Strukturberechnungen für das
syn-(4Z,6Z)-4,7-Di-tert-butyl-2,2,3,8,9,9-hexamethyl-deca-4,6-dien (syn-
156)



Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 ₁ /c		
Zelldimensionen	a = 16.334(2) Å	$\alpha = 90^\circ$	
	b = 7.2636(11) Å	$\beta = 105.613(5)^\circ$	
	c = 20.204(3) Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen	2308.6(6) Å ³		

Bindungslängen in [Å]

	RSA	PM3 (Δ in %)		RSA	PM3 (Δ in %)
C10-C9	1.5284(17)	1.526 (0.2)	C1-C2	1.5329(16)	1.531 (0.1)
C11-C2	1.5322(16)	1.537 (0.2)	C22-C8	1.5439(15)	1.524 (1.3)
C12-C2	1.5259(16)	1.527 (0.2)	C23-C9	1.5330(16)	1.530 (0.2)
C13-C3	1.5430(14)	1.525 (0.2)	C24-C9	1.5244(17)	1.537 (0.8)
C14-C14	1.5395(17)	1.532 (0.2)	C2-C3	1.5758(15)	1.564 (0.7)
C14-C15	1.5330(17)	1.533 (0.2)	C3-C4	1.5317(14)	1.513 (1.2)
C14-C17	1.5381(17)	1.531 (0.5)	C4-C5	1.3473(14)	1.344 (0.2)
C14-C4	1.5482(14)	1.530 (1.2)	C5-C6	1.4583(14)	1.447 (0.8)
C18-C19	1.5355(15)	1.534 (0.1)	C6-C7	1.3494(14)	1.344 (0.4)
C18-C20	1.5346(16)	1.529 (0.4)	C7-C8	1.5394(13)	1.512 (1.8)
C18-C21	1.5421(16)	1.531 (0.7)	C8-C9	1.5755(14)	1.561 (0.9)
C18-C7	1.5473(14)	1.534 (0.9)			

Bindungswinkel in [°]

	RSA	PM3 (Δ in %)
C10-C23-C9	107.51(10)	108.4 (0.9)
C10-C24-C9	107.50(11)	108.5 (0.9)

	RSA	PM3 (Δ in %)
C10-C8-C9	115.58(9)	110.7 (4.2)
C11-C12-C2	107.43(10)	108.0 (0.5)
C11-C2-C3	115.16(9)	107.5 (6.7)
C12-C2-C3	111.26(9)	112.2 (0.9)
C13-C2-C3	113.04(9)	113.6 (0.5)
C13-C3-C4	111.35(9)	109.2 (2.0)
C14-C14-C15	106.95(10)	108.5 (1.5)
C14-C14-C17	108.53(10)	107.5 (1.0)
C14-C14-C4	111.38(9)	112.9 (1.4)
C14-C15-C17	107.16(11)	109.5 (2.2)
C14-C15-C4	113.28(9)	108.3 (4.4)
C14-C17-C4	109.35(9)	110.1 (0.7)
C14-C3-C4	114.73(8)	115.4 (0.6)
C14-C4-C5	119.17(9)	119.4 (0.2)
C18-C19-C20	107.10(9)	107.6 (0.4)
C18-C19-C21	106.98(9)	106.9 (0.0)
C18-C19-C7	113.06(8)	112.7 (0.3)
C18-C20-C21	108.13(9)	109.7 (1.4)
C18-C20-C7	112.68(9)	109.0 (3.2)
C18-C21-C7	108.63(8)	110.8 (2.0)
C18-C6-C7	119.47(9)	118.2 (1.1)
C18-C7-C8	114.93(8)	116.0 (0.9)
C1-C11-C2	107.36(10)	107.3 (0.0)
C1-C12-C2	107.73(11)	107.9 (0.2)
C1-C2-C3	107.62(9)	113.7 (5.6)
C22-C7-C8	111.57(8)	110.5 (1.0)

	RSA	PM3 (Δ in %)
C22-C8-C9	113.32(9)	110.7 (2.3)
C23-C24-C9	107.52(10)	108.2 (0.6)
C23-C8-C9	107.63(9)	114.3 (6.2)
C24-C8-C9	110.79(9)	106.5 (3.9)
C2-C3-C4	118.68(8)	116.9 (1.5)
C3-C4-C5	125.98(9)	125.2 (0.6)
C4-C5-C6	129.59(9)	126.1 (2.7)
C5-C6-C7	128.39(9)	127.4 (0.8)
C6-C7-C8	125.36(9)	125.8 (0.4)
C7-C8-C9	118.13(8)	118.3 (0.2)

Torsionswinkel in [°]

	RSA	PM3
C10-C22-C8-C9	52.84(13)	-173.9
C10-C7-C8-C9	-80.36(13)	-44.8
C11-C13-C2-C3	47.99(12)	97.2
C11-C2-C3-C4	-85.14(12)	-134.2
C12-C13-C2-C3	170.51(10)	-144.2
C12-C2-C3-C4	37.39(13)	-15.7
C13-C14-C3-C4	107.70(10)	-113.0
C13-C3-C4-C5	-68.26(13)	66.0
C14-C14-C3-C4	61.86(12)	171.2
C14-C14-C4-C5	-121.88(11)	-8.0
C14-C15-C3-C4	-177.52(10)	-68.6
C14-C15-C4-C5	-1.26(15)	112.2
C14-C17-C3-C4	-58.08(12)	51.0
C14-C17-C4-C5	118.18(11)	-128.1

	RSA	PM3
C14-C2-C3-C4	-118.44(10)	116.2
C14-C4-C5-C6	-170.14(10)	-178.8
C18-C19-C6-C7	-3.92(14)	-14.7
C18-C19-C7-C8	-178.59(9)	163.5
C18-C20-C6-C7	-125.54(11)	104.7
C18-C20-C7-C8	59.78(12)	-77.2
C18-C21-C6-C7	114.67(10)	-134.5
C18-C21-C7-C8	-60.01(11)	43.6
C18-C22-C7-C8	107.84(10)	-114.7
C18-C5-C6-C7	-167.70(9)	177.2
C18-C7-C8-C9	-118.21(10)	116.2
C1-C13-C2-C3	-71.69(12)	-21.4
C1-C2-C3-C4	155.19(10)	107.2
C22-C23-C8-C9	-67.30(12)	-51.0
C22-C24-C8-C9	175.41(10)	68.4
C22-C6-C7-C8	-66.48(13)	63.2
C23-C7-C8-C9	159.51(10)	78.0
C24-C7-C8-C9	42.21(13)	-162.6
C2-C3-C4-C5	65.60(14)	-64.7
C3-C4-C5-C6	5.66(18)	2.2
C4-C5-C6-C7	-166.99(11)	154.0
C5-C6-C7-C8	6.38(17)	-0.8
C6-C7-C8-C9	67.48(13)	-65.9

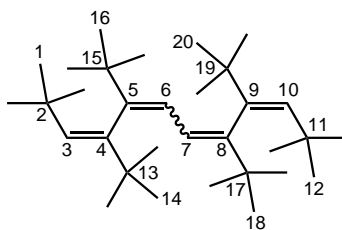
Abweichungen berechneter Torsionswinkel von der Röntgenstruktur

C13-C3-C4-C5	C22-C6-C7-C8	C3-C4-C5-C6	C4-C5-C6-C7	C5-C6-C7-C8
2.2° (3.3 %)	3.2° (4.9 %)	3.5 (61.7 %)	13.0° (7.8 %)	5.6° (87.9 %)

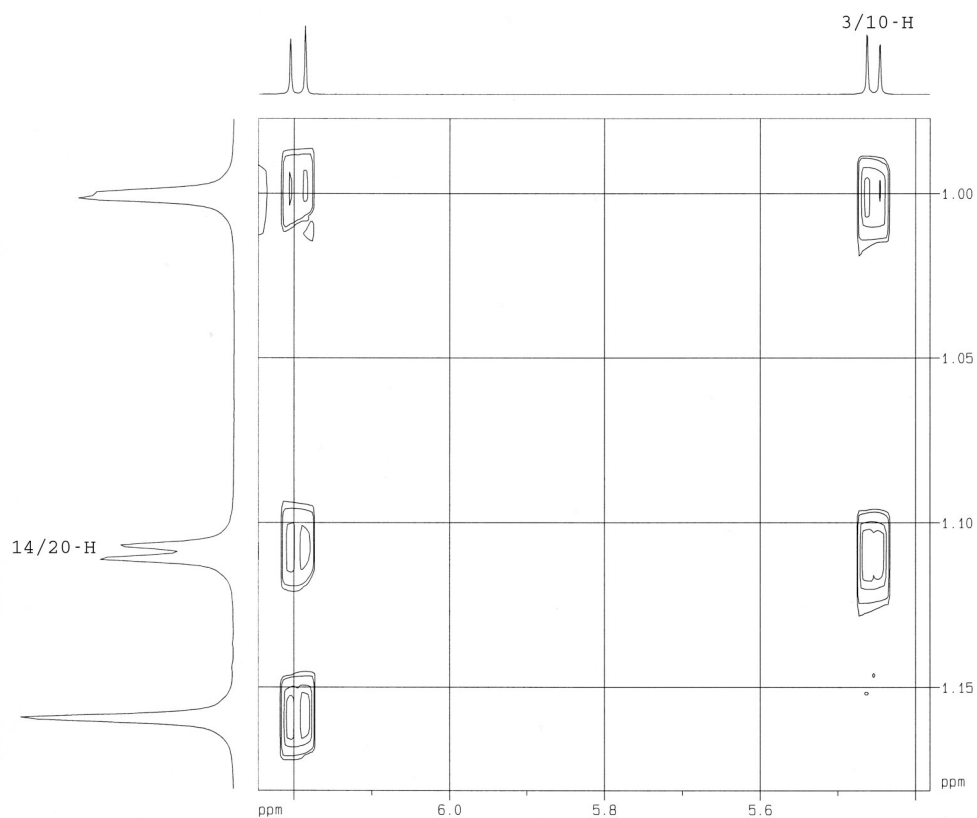
Mittlere Abweichungen der berechneten Struktur von der Röntgenstruktur

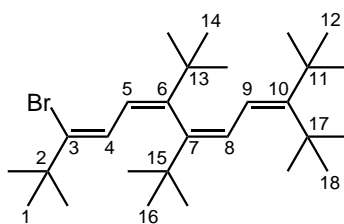
Bindungslängen	Bindungswinkel	Torsionswinkel
0.010 Å (0.6 %)	1.9° (1.7 %)	5.5° (33.1 %)

Standardbildungsenthalpie (PM3): -312.9 kJ/mol

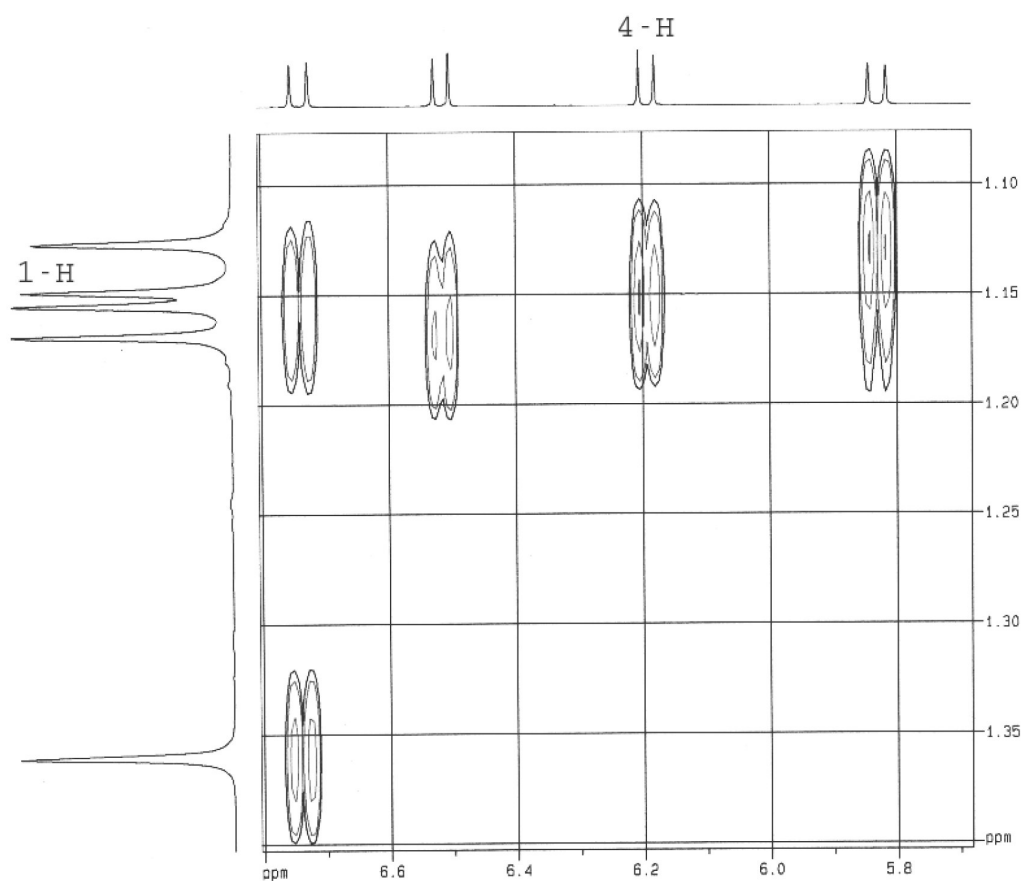
8.2 ¹H-NOESY-Spektren8.2.1 4,5,8,9-Tetra-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen (57)

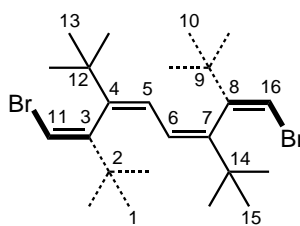
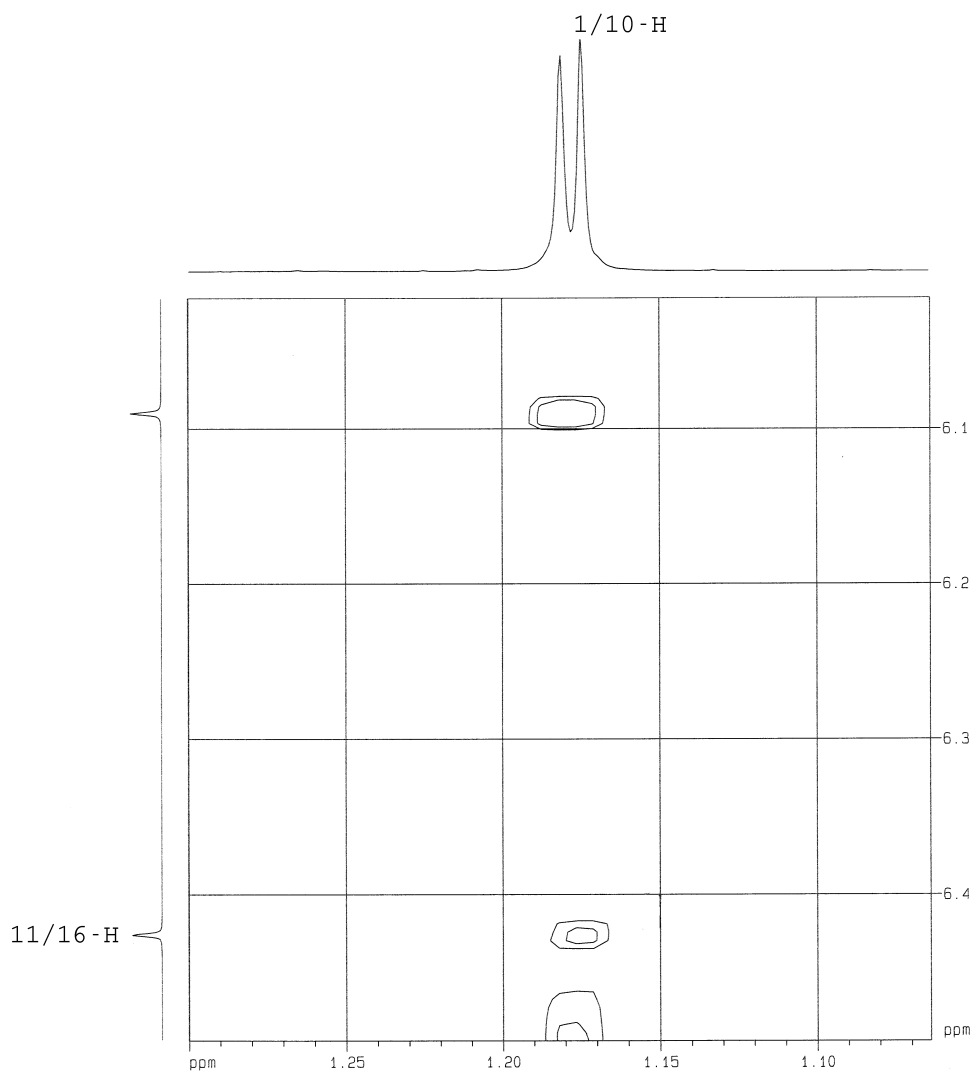
57

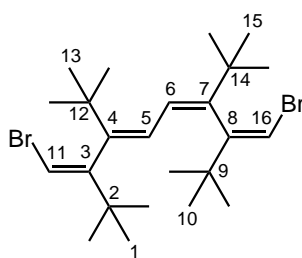
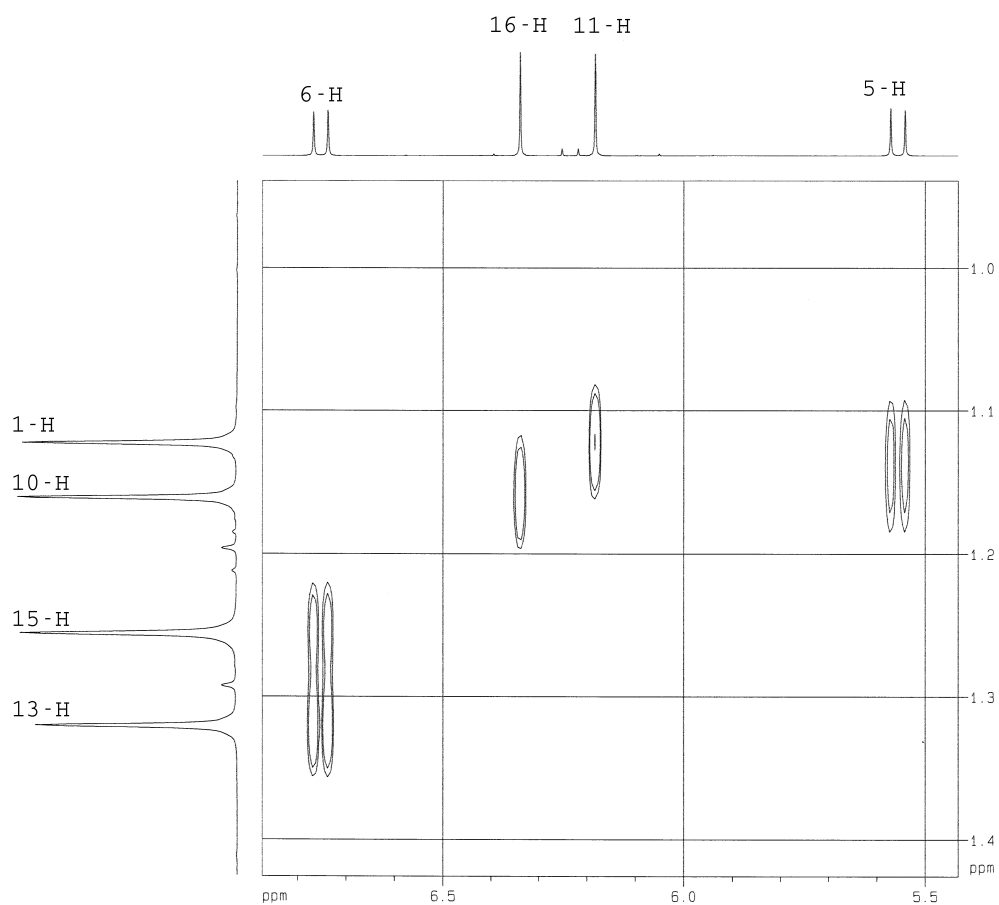


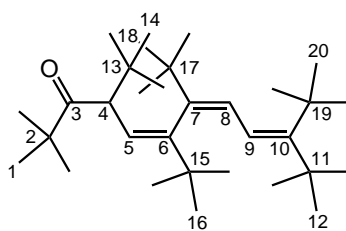
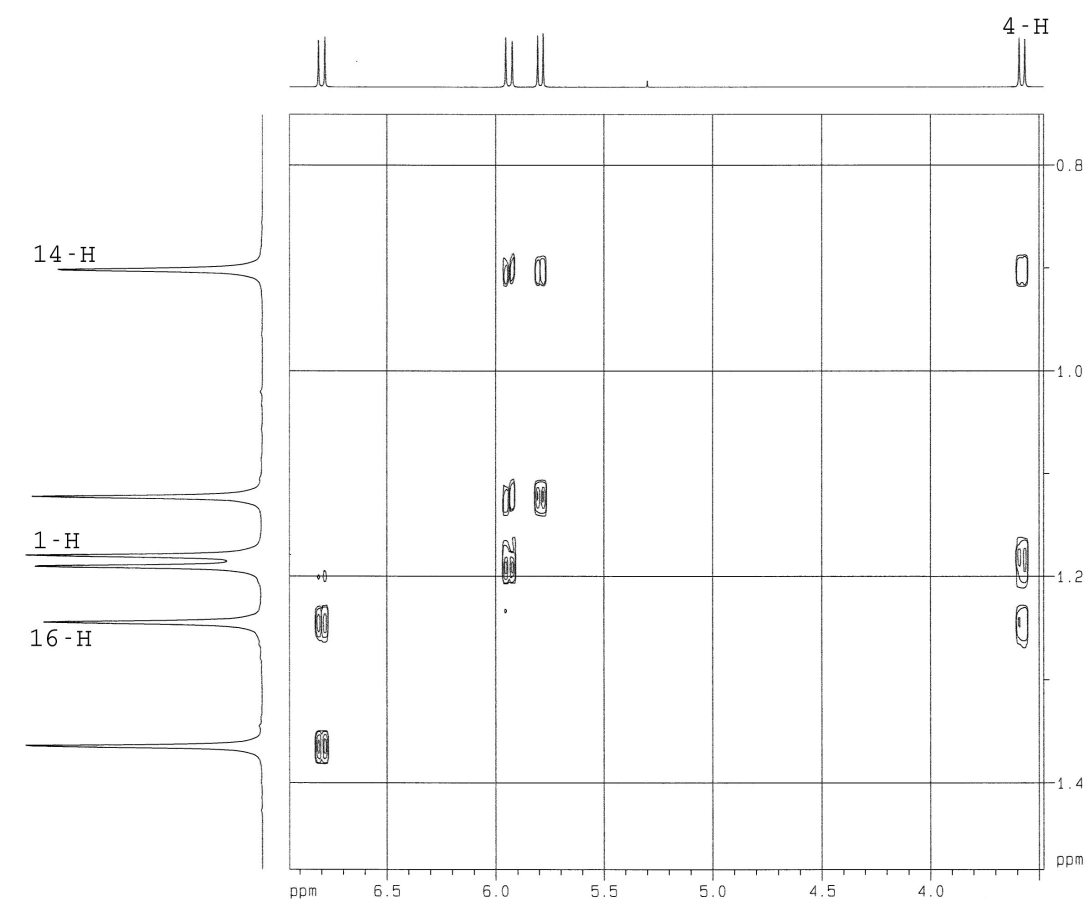
8.2.2 (3Z,5Z,7Z)-3-Brom-6,7,10-tri-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen (88)

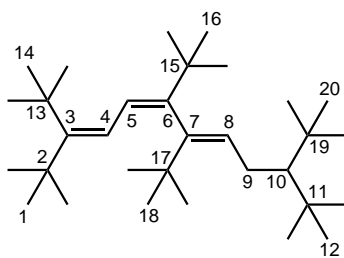
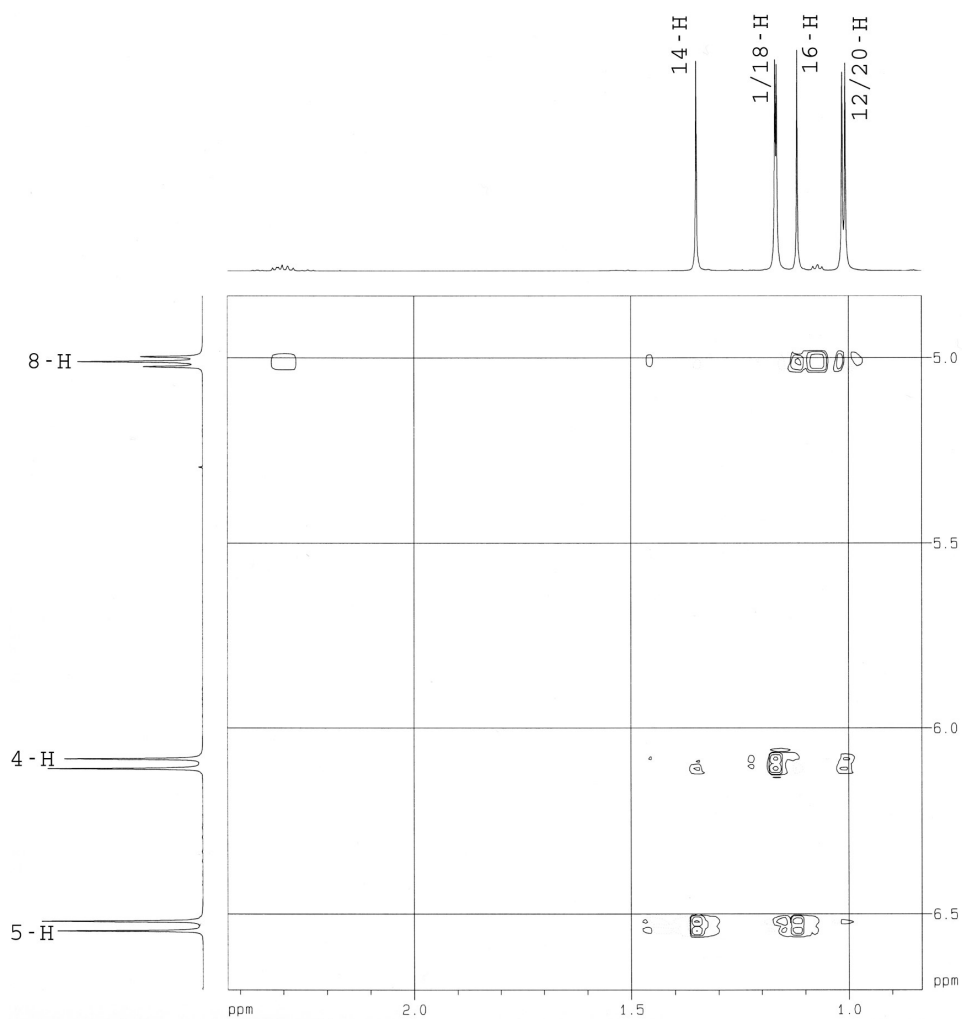
88

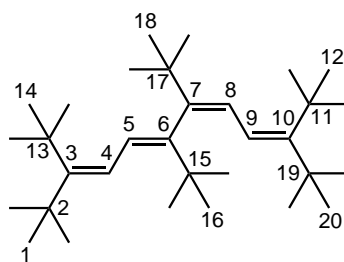
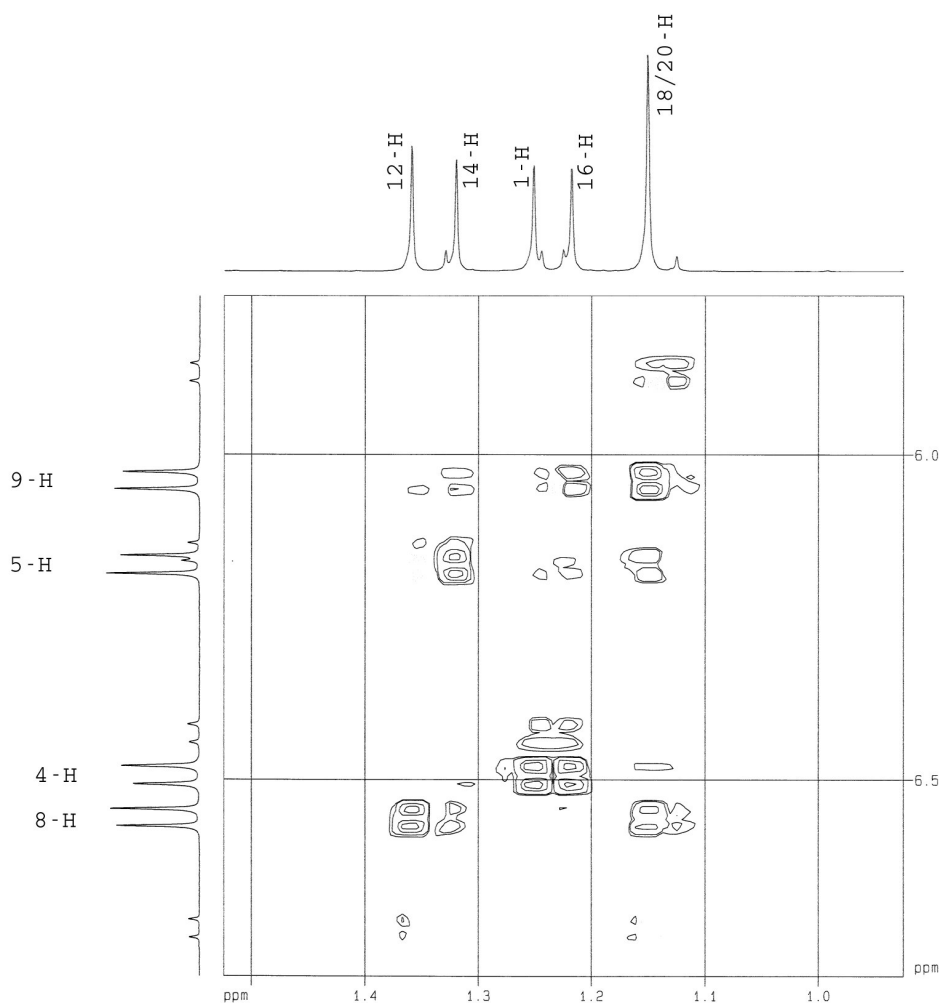


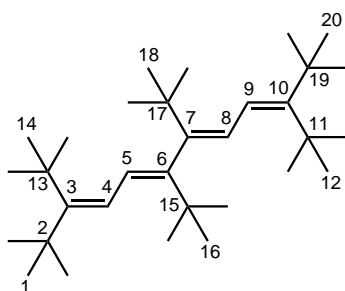
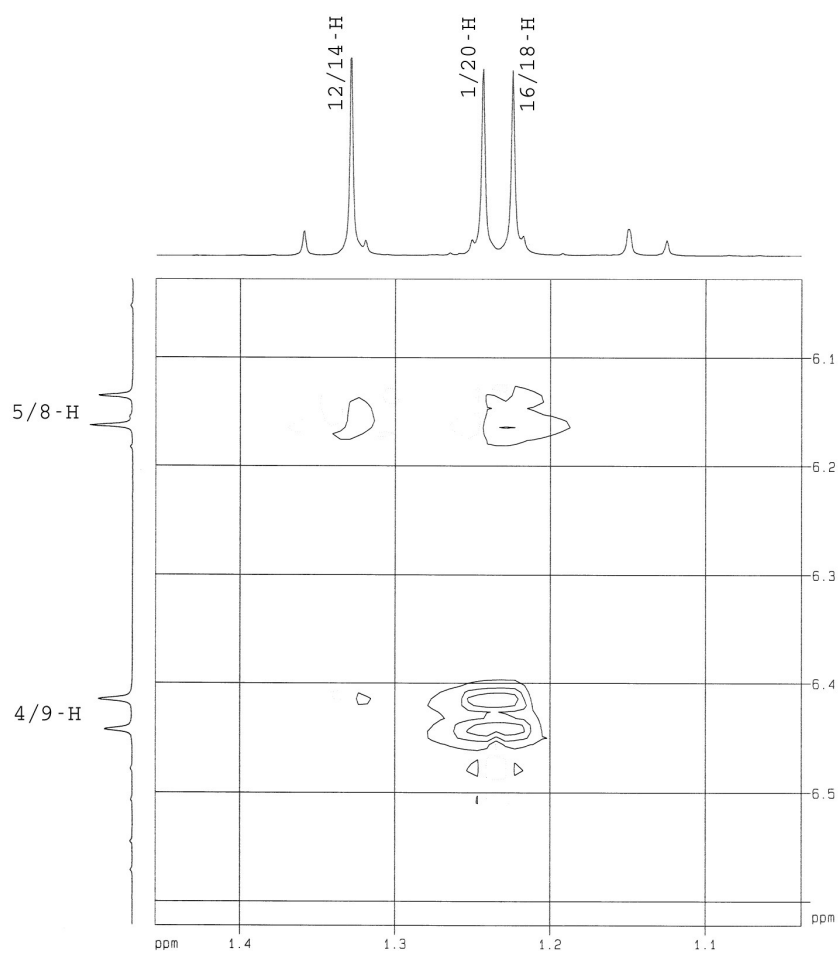
8.2.3 *syn*-(4*Z*,6*Z*)-3,8-Bis-(*Z*)-brommethylen-4,7-di-*tert*-butyl-2,2,9,9-tetramethyl-deca-4,6-dien (*syn*-(4*Z*,6*Z*)-122)*syn*-(4*Z*,6*Z*)-122

8.2.4 (4*E*, 6*Z*)-3,8-Bis-(*Z*)-brommethylen-4,7-di-*tert*-butyl-2,2,9,9-tetramethyl-deca-4,6-dien ((4*E*, 6*Z*)-122)**((4*E*, 6*Z*)-122)**

8.2.5 (5Z,7Z)-4,6,7,10-Tetra-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-5,7,9-trien-3-on (136)**136**

8.2.6 (5Z,7E)-3,6,7,10-Tetra-*tert*-butyl-2,2,11,11-tetramethyl-dodeca-3,5,7-trien ((5Z,7E)-152)**(5Z,7E)-152**

8.2.7 (5*E*,7*Z*)-2,2,11,11-Tetramethyl-3,6,7,10-tetra-*tert*-butyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen ((5*E*,7*Z*)-55)**((5*E*,7*Z*)-55)**

8.2.8 (5*E*,7*E*)-2,2,11,11-Tetramethyl-3,6,7,10-tetra-*tert*-butyl-dodeca-3,5,7,9-tetraen ((5*E*,7*E*)-55)**(5*E*,7*E*)-55**

Literatur

- [1] R. Ueshima, T. Asami, *Nature*, **2003**, 425, 679
- [2] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 23. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1998**, S. 715-715
- [3] a) G. Habermehl, P. E. Hammann, *Naturstoffchemie - Eine Einführung*, 1. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1992**
b) Peter Nuhn, *Naturstoffchemie: Mikrobielle, pflanzliche und tierische Naturstoffe*, 2. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1990**
c) P. M. Dewick, *Medicinal natural products - A biosynthetic approach*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **1997**
- [4] a) M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebis, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 1091-1104
b) M. Mladebova, L. V. Ion, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 6923-6926
c) C. W. Spangler, R. A. Rathunde, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, 26-27
- [5] a) M. Blanchard-Desce, T. S. Arrhenius, J. M. Lehn, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1993**, 130, 266-272
b) M. Wezstein, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **1999**
- [6] R. F. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature*, **1999**, 397, 121-127
- [7] G. Häfeling, *Tetrahedron*, **1971**, 27, 4609-363
- [8] a) P. Wood, I. D. W. Samuel, R. Schrock, R. L. Christensen, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 115, 10955-10963

- b) S. Hirata, H. Yoshida, H. Torii, M. Tasumi, *J. Chem. Phys.*, **1995**, *103*, 8955-8963
- c) H. Yoshida, M. Tasumi, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *89*, 2803-2809
- d) L. Serrano-Andr es, R. Lindh, B. Roos, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 9360-9368
- [9] a) J. Lappe, R. J. Cave, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 2294-2300
- b) M. P. F lscher, S. Matzinger, T. Bally, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *236*, 167-176
- c) C. Hsu, S. Hirata, M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 451-458
- [10] P. Chopra, L. Carlucci, H. F. King, P. N. Prasad, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 7120-7130
- [11] H. Hopf, R. Hänel, M. Traetteberg, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1994**, *42*, 856-862
- [12] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of organic compounds*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, **1994**
- [13] O. Kitagawa, H. Izawa, K. Sato, A. Dobashi, T. Taguchi, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 2634-2640
- [14] M.  ki, *Top. Stereochem.*, **1983**, *14*, 1
- [15] D. K. Mandal, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2002**, *75*, 365-366
- [16] C. W. Spangler, D. A. Little, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1982**, 2379-2385
- [17] D. Klein, *Dissertation*, TU Braunschweig, **2000**
- [18] F. Babudri, A. R. Ciccimessere, G. M. Farinola, V. Fiandanese, G. Marchese, R. Musio, F. Naso, O. Sciacovelli, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 3291-3298
- [19] A. Kiehl, A. Eberhardt, K. Müllen, *Liebigs Ann.*, **1995**, 223-230

- [20] O. Klein, *Dissertation*, TU Braunschweig, **2000**
- [21] H. J. Backer *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1939**, 58, 642-661
- [22] G. M. Mkryan, S. M. Gasparyan, E. A. Avetisyan, Sh. L. Mndzhoyan, *Zh. Org. Khim.*, **1967**, 3, 808
- [23] N. Lumbroso-Bader, E. Michel, C. Troyanowsky, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1967**, 189-195
- [24] L. Brandsma, J. Meijer, H. D. Verkruijsse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1980**, 922-923
- [25] a) H. Hopf, H. Lipka, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 2075-2084
b) H. Lipka, *Dissertation*, TU Braunschweig, **1992**
- [26] a) R. Hänel, *Dissertation*, TU Braunschweig, **1995**
b) H. Hopf, R. Hänel, P. G. Jones, P. Bubenitschek, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 1444-1445
- [27] a) G. Bringmann, M. Breuning, S. Tasler, *Synthesis*, **1999**, 525-558
b) M. Bois-Choussy, P. Cristau, J. Zhu, *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 4370-4373
c) T. Hayashi, K. Hayashizaki, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, 215-218
- [28] a) T. Ikariya, Y. Ishii, H. Kawano, T. Arai, M. Saburi, S. Yoshikawa, S. Akutagawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1985**, 922-924
b) H. Kawano, T. Ikariya, Y. Ishii, M. Saburi, S. Yoshikawa, Y. Uchida, H. Kumobayashi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1989**, 1571-1575
c) Sean O' Malley, Thomas Kodadek, *Organometallics*, **1992**, 11, 2299-2302
- [29] G. Bringmann, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1996**, 105, 601-613
- [30] a) G. Köbrich, A. Mannschreck, R. A. Misra, G. Rissmann, M. Rösner, W. Zündorf, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 3794-3806
b) G. Köbrich, B. Kolb, A. Mannschreck, R. A. Misra, *Chem. Ber.*, **1973**,

- 106, 1601-1611
- c) A. Mannschreck, V. Jonas, H.-O. Bödecker, H.-L. Elbe, G. Köbrich, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 25, 2153-2156
- d) H.-O. Bädcker, V. Jonas, B. Kolb, A. Mannschreck, G. Köbrich, *Chem. Ber.*, **1975**, 108, 3497-3508
- e) G. Becher, A. Mannschreck, *Chem. Ber.*, **1981**, 114, 2365-2368
- f) G. Becher, A. Mannschreck, *Chem. Ber.*, **1983**, 116, 264-272
- g) M. Rösner, G. Köbrich, *Angew. Chem.*, **1974**, 21, 775-776
- [31] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1987**
- [32] D. C. Young, *Computational Chemistry - A practical guide for applying techniques to real-world problems*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **2001**
- [33] a) G. Köbrich, H. Büttner, *Tetrahedron*, **1969**, 25, 2223-2228
b) G. Köbrich, H. Büttner, *J. Organomet. Chem.*, **1969**, 18, 117-134
- [34] F. P. Boer, G. A. Doorakian, H. H. Freedman, S. V. McKinley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 1225-1233
- [35] D. J. Pasto, W. R. Scheidt, *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 1444-1447
- [36] a) S. Gréau, B. Radetich, T. V. Rajan Babu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 8579-8580
b) S. Warren, A. Chow, G. Fraenkel, T. V. Rajan Babu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 15402-15410
- [37] a) W. R. Roth, H.-W. Lennartz, W. von E. Doering, W. R. Dolbier, J. C. Schmidhauser, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 1883-1889
b) W. R. Roth, O. Adamczak, R. Breuckmann, H.-W. Lennartz, R. Boese, *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 2499-2521

- [38] M. Garavelli, B. Frabboni, M. Fato, P. Celani, F. Bernardi, M. A. Robb, M. Olivucci, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 1537-1545
- [39] H. Navratilova, unveröffentlichte Ergebnisse
- [40] a) M. Traetteberg, H. Hopf, H. Lipka, R. Hänel, *Chem. Ber.*, **1994**, *127*, 1459-1467
b) M. Traetteberg, P. Bakken, H. Hopf, R. Hänel, *Chem. Ber.*, **1994**, *127*, 1469-1478
- [41] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, **1990**
- [42] Y. Hanzawa, N. Tabuchi, K. Narita, A. Kakuuchi, M. Yabe, T. Taguchi, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 7559-757
- [43] H. Kleijin, H. Westmijze, K. Kruithof, P. Vermeer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1979**, *98*, 27-64
- [44] T. Koźluk, L. Cottier, G. Descotes, *Tetrahedron*, **1981**, *37*, 1875-1880
- [45] B. Danieli, G. Lema, G. Palmisano, S. Tollari, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1984**, 1237-1240
- [46] T. Wirth, S. Blechert, *Synlett*, **1994**, *9*, 717-718
- [47] P. Kilickiran, *Dissertation*, TU Braunschweig, **2001**
- [48] H. Hopf, C. Mlynek, D. Klein, M. Traetteberg, P. Bakken, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 1385-1391
- [49] a) H. Kleijn, H. Westmijze, J. Meijer, P. Vermeer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1980**, *99*, 340-343
b) S. Araki, M. Ohmura, Y. Butsugan, *Synthesis*, **1985**, *10*, 963-964

- [50] J. M. J. Williams, *Preparation of alkenes - A practical approach*, Oxford University Press, Oxford, New York, Tokyo, **1996**
- [51] C. Rücker, D. Lang, J. Sauer, H. Friege, R. Sustmann, *Chem. Ber.*, **1980**, *113*, 1663-1690
- [52] W. F. Forbes, R. Shilton, *J. Org. Chem.*, **1959**, *24*, 436
- [53] Y. Okamoto, E. Yashima, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 1072-1095
- [54] C. Yamamoto, Y. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2004**, *77*, 227-257
- [55] a) Y. Okamoto, S. Honda, I. Okamoto, H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6971-6973
b) C. G. Knudsen, S. C. Carey, W. H. Okamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 6356-6358
- [56] G. Snatzke, *Angew. Chem.*, **1979**, *91*, 380-393
- [57] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie - Eine Einführung für Naturwissenschaftler und Techniker*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1994**
- [58] N. Harada, Koji Nakanishi, *Circular Dichroic Spectroscopy - Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*, Oxford University Press, Oxford, New York, Tokyo, **1983**
- [59] P. W. Atkins, *Quanten: Begriffe und Konzepte für Chemiker*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1993**
- [60] a) H. Liu K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 5590-5591
b) H. Liu, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 1178-1185
c) H. Liu, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 7005-7006
- [61] J. H. Rolston, K. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 1469-1477

- [62] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie: ein weiterführendes Lehrbuch*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1995**
- [63] G. E. Heasley, D. C. Hayse, G. R. McClung, D. K. Strickland, V. L. Heasley, P. D. Davis, D. M. Ingle, K. D. Rold, T. S. Ungermann, *J. Org. Chem.*, **1976**, *41*, 334-338
- [64] I. Fleming, *Frontier orbitals and organic chemical reactions*, John Wiley & Sons, London, New York, Sydney, Toronto, **1976**
- [65] a) B. Galland, E. M. Evleth, M.-F. Ruasse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 898-900
b) S. Yamabe, T. Minato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, *66*, 3339-3344
c) S. Kozhushkov, T. Späth, T. Fiebig, B. Galland, M.-F. Ruasse, P. Xavier, Y. Apeloig, A. de Meijere, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 4100-4114
- [66] J. M. Bollinger, J. M. Brinich, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 4025
- [67] H. Slebocka-Tilk, R. G. Ball, R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 4504
- [68] M. B. Smith, J. March, *March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*, 5th edition, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **2001**, S. 221
- [69] a) P. B. D. de la Mare, T. J. Harvey, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 131
b) P. B. D. de la Mare, J. T. Harvey, M. Hassan, S. Varma, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2756
- [70] P. D. Bartlett, M. Roha, R. M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, 2349-2353
- [71] P. D. Bartlett, *Rec. Chem. Progr.*, **1950**, *11*, 47
- [72] a) G. Hellmann, S. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rückhardt, *Chem. Ber.*, **1982**, *115*, 3364-3383

- b) S. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rückhardt, *Chem. Ber.*, **1983**, *116*, 2219-2237
- [73] T. Laue, A. Plagens, *Named organic reactions*, John Wiley & Sons, Chichester, New York Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **1998**
- [74] A. L. Lehninger, *Prinzipien der Biochemie*, de Gruyter, Berlin, New York, **1987**, S. 293-294
- [75] R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 4141-4145
- [76] H. Hopf, H. Lipka, M. Traetteberg, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 232-233
- [77] J. Grunenberg, unveröffentlichte Ergebnisse
- [78] Z. Rappoport, *The chemistry of dienes and polyenes*, Vol. 2, John Wiley & sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **2000**
- [79] C. M. Williams, L. N. Mader, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 425-447
- [80] T.-S. Li, J.-T. Li, H.-Z. Li, *J. Chromatogr. A*, **1995**, *715*, 372-375
- [81] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **1993**, *14*, 1347-1363
- [82] C. C. Huang, G. S. Couch, E. F. Pettersen, T. E. Ferrin, *Pacific Symposium on Biocomputing*, **1996**, 1:724
- [83] G. A. Olah, A.-h. Wu, *Synthesis*, **1991**, *12*, 1177-1179
- [84] G. Büchi, H. Wüest, *Helv. Chim. Acta*, **1971**, *54*, 1767-1776
- [85] Z. Arnold, A. Holý, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **1961**, *26*, 3059-3073
- [86] J. W. Herndon, H. Wang, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 4564-4565

-
- [87] M. M. Hann, M. D. de Marquez, V. Thailer, *J. Chem. Res. Miniprint*, **1988**, 0401-0409
- [88] D. Li, G. Agnihotri, S. Dakoji, E. Oh, M. Lantz, H.-w. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9034-9042
- [89] M. Journet, D. Cai, L. M. DiMichele, R. D. Larsen, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 6427-6428